

SÉRIE A, N° 864

N° D'ORDRE :

1665

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. François CANAC

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1^{re} THÈSE. — PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES CRISTAUX PAR LES RAYONS X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1^{er} Février 1921 devant la Commission d'examen.

M^{me} P. CURIE..... *Président.*

MM. JEAN PERRIN.....
MAUGUIN..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

SÉRIE A, N° 864

N° D'ORDRE :

1665

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. François CANAC

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

1^{re} THÈSE. — PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES CRISTAUX PAR LES RAYONS X.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1921** **devant la Commission d'examen.**

M^{me} P. CURIE..... *Président.*

MM. JEAN PERRIN.....
MAUGUIN..... } *Examineurs.*



PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1921

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

	MM.	
<i>Doyen</i>	MOLLIARD, <i>Prof...</i>	Physiologie végétale.
<i>Doyen honoraire</i>	P. APPELL.....	
<i>Profess. honoraires..</i>	P. PUISEUX.	
	VÉLAIN.	
	BOUSSINESQ	
	BOUTY.....	
<i>Professeurs</i>	LIPPMANN	Physique.
	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	G. BONNIER	Botanique.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, anatomie, physiol. comparée.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle. -
	CL. GUICHARD.....	Géométrie supérieure.
	LEBESGUE.....	Application de l'analyse à la géométrie.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT	Calcul différentiel et calcul intégral.
	COTTON	Physique théorique et physique céleste.
	DRACH	Mathématiques générales.
	N.....	Histologie.
	N.....	Zoologie, anatomie, physiologie compar.
	N.....	Physique.
	LEDUC.....	Physique.
	HEROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND...	Géologie.
	RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
<i>Professeurs-adjoints.</i>	LESPIEAU	Chimie.
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PEREZ.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
	RABAUD.....	Biologie générale.
	PORTIER.....	Physiologie.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	PÉCHARD	Chimie Enseignement (P. C. N.).

Secrétaire..... D. TOMBECK.

A LA MÉMOIRE
DE MA CHÈRE JEANNE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MADAME PIERRE CURIE

Hommage reconnaissant.

PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES CRISTAUX PAR LES RAYONS X

Par FRANÇOIS CANAC

INTRODUCTION

Laue, dans les premières interprétations des phénomènes de diffraction des rayons X par les cristaux, et ensuite Bragg dans tous ses travaux, ont considéré que l'anticathode d'un tube à rayons X émettait un nombre restreint de longueurs d'onde. Laue isolait cinq longueurs d'onde. Bragg travaillait avec une seule. Par la suite, l'étude des spectres par de Broglie, Siegbahn, et les magnifiques travaux de Moseley ont attiré encore l'attention sur les quelques radiations caractéristiques d'une anticathode, et ont pu peut-être laisser supposer à quelques-uns que le spectre d'une anticathode était principalement, sinon uniquement, formé de quelques raies isolées bien déterminées.

S'il en était ainsi, pour une position donnée du cristal, on ne devrait avoir qu'un nombre déterminé de taches de diffraction, celles pour lesquelles il y a une relation convenable entre la longueur d'onde qui les donne et l'orientation du cristal. En changeant l'orientation de ce dernier, on devrait faire disparaître la majeure partie des précédentes taches et en apparaître d'autres.

Or, avec un faisceau incident cylindrique de 2 à 3 millimètres de diamètre, si l'on observe les taches de diffraction sur un écran de platinocyanure de baryum et si l'on fait

tourner le cristal d'une manière quelconque, on voit les taches se déplacer d'une façon *continue*, et leur intensité en général ne varie pas sensiblement.

C'est là un gros phénomène sur lequel on ne paraît pas, peut-être, avoir attiré l'attention suffisamment jusqu'ici. C'est pourtant le premier que l'on observe quand on étudie les rayons X et les cristaux et cela quelle que soit l'anticathode employée. Il montre nettement qu'une anticathode a un spectre continu de « lumière blanche » très étendu et d'intensité assez constante.

L'importance du rôle joué par le spectre continu de lumière blanche paraît avoir été signalée pour la première fois dans la littérature scientifique par M. T. Terada ⁽¹⁾.

Il signala quelques taches disposées en cercle relatives à certains axes de symétrie et insista sur leur déplacement continu pendant la rotation du cristal.

MM. W.-H. et W.-L. Bragg, puis Moseley et Darwin ont bien indiqué que le rayonnement se composait de deux spectres superposés, l'un continu et l'autre discontinu composé de quelques radiations isolées. Ils n'ont utilisé que ces dernières ; mais les premières constituent cependant quantitativement la partie la plus importante du phénomène. M. de Broglie a maintes fois attiré l'attention sur ce point ⁽²⁾.

M. Dauvillier ⁽³⁾ dans des recherches spectrométriques toutes récentes sur les rayons X a publié des courbes spectrales où l'on voit nettement que la radiation caractéristique est comme un accident dans l'allure générale de la courbe. Son intensité dépasse peu le maximum du spectre continu. D'ailleurs il ne les obtient qu'avec des tensions

⁽¹⁾ Tokio, Sugaku, Buturigakwai-Kizi, avril 1913 et DE BROGLIE, *C. R.*, 14 avril 1913.

⁽²⁾ DE BROGLIE, *Journal de Physique*, mai-juin 1916.

⁽³⁾ DAUVILLIER, *Thèse*, juin 1920, *Recherches spectrométriques sur les rayons X*.

élevées : tension sinusoïdale $V \text{ max.} = 95 \text{ KV}$; $I \text{ moyen} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ amp.}$; $N = 50$ par seconde. Tension pulsatoire : $V \text{ max.} = 95 \text{ KV}$; $I \text{ moyen} = 1,0.10^{-3} \text{ amp.}$; $N = 73$ par seconde. $V_{\text{eff}} : 26 \text{ KV}$. Tension constante : $V = 83,3 \text{ KV}$; $I = 0,8.10^{-3} \text{ amp.}$ Les courbes spectrales sont continues et ne manifestent pas de crochets dans les cas suivants : Tension constante : $V = 65,6 \text{ KV}$; $I = 0,6.10^{-3} \text{ amp.}$ Tension sinusoïdale : $V \text{ max.} = 72,1 \text{ KV}$; $I \text{ m.} = 0,95.10^{-3} \text{ amp.}$; $N = 50$ par seconde. Tension pulsatoire : $V \text{ max.} = 67,4 \text{ KV}$; $I \text{ m.} = 1,3.10^{-3} \text{ amp.}$; $N = 73$ par seconde.

Ainsi, quantitativement, une anticathode émet un rayonnement continu de « lumière blanche » beaucoup plus important que son rayonnement caractéristique, et à peu près le même, pour les différentes anticathodes.

La forme générale des diagrammes de diffraction obtenus avec cette « lumière blanche » variera alors, non pas avec l'anticathode, mais avec la position ou la nature du cristal.

Il est ainsi naturel de se demander *quelles relations peuvent exister entre ces diagrammes (ordinairement simples) et la position ou la nature du cristal.*

La relation trouvée, on en déduira ou bien son orientation ou bien la structure de son édifice. C'est le problème que nous nous sommes posé à la fin de 1913 et dont nous croyons donner aujourd'hui une solution satisfaisante, malgré l'interruption de cinq ans de guerre.

. . .

Nous avons pensé utile d'indiquer brièvement dans un premier chapitre les trois grands procédés d'étude des cristaux de Laue, Bragg et Debye. En particulier, dans l'œuvre extrêmement vaste de Bragg nous avons tâché de dégager l'essentiel de son raisonnement.

Nous avons indiqué dans le second chapitre notre dispositif expérimental et nous avons traité dans le troisième les

relations purement géométriques entre les plans réticulaires d'un cristal.

Nous avons indiqué dans les chapitres suivants deux méthodes pour résoudre les deux premiers problèmes fondamentaux de la cristallographie : détermination des axes de symétrie ; détermination des paramètres. Nous avons fait des exemples d'application de ces méthodes.

Dans le chapitre VII, nous avons montré comment calculer les longueurs d'onde correspondant aux taches du « cercle des taches », cercle qui constitue la partie la plus importante des diagrammes. Ceci nous a permis d'expliquer certaines particularités observées dans la formation des diagrammes. Le spectre fragmentaire ainsi établi peut servir très utilement à l'étude de l'action physiologique et chimique des diverses radiations.

Dans le chapitre VIII nous avons enfin indiqué un dispositif permettant d'avoir en bloc, sur une plaque photographique, l'image même des nœuds d'un plan réticulaire déterminé du réseau. C'est le dessin à une échelle connue du plan réticulaire parallèle à la plaque. Le résultat est en somme comparable à celui que l'on aurait si l'on savait observer le réseau géométrique avec un microscope suffisamment puissant qui permettrait de voir les nœuds.

.
.

Ce travail a été effectué à l'Institut du Radium où Mme Curie n'a cessé de nous donner d'utiles conseils, de précieux encouragements, et de nous entourer de son affectueuse sollicitude dans les moments douloureux que nous avons traversés. Qu'elle trouve ici l'expression très émue de notre profonde et respectueuse reconnaissance.

Nous adressons également nos remerciements à M. Debieuvre pour l'intérêt qu'il a bien voulu toujours porter à notre travail.

CHÂPITRE PREMIER

LES TROIS GRANDS PROCÉDÉS D'ÉTUDE DES CRISTAUX

MÉTHODE DE LAUE

MÉTHODE DE BRAGG, MÉTHODE DE DEBYE

I. — Méthode de Laue

Les phénomènes d'interférence des rayons de Röntgen qui ont été, ainsi qu'on le sait, prévus théoriquement par Laue ⁽¹⁾ ont été observés pour la première fois par Friedrich et Knipping en 1912.

Si les rayons de Röntgen consistent en ondes électromagnétiques ainsi que des expériences de Barkla ⁽²⁾ sur leur diffusion le laissent supposer, on peut prévoir qu'ils donneront lieu à des phénomènes d'interférence si on les fait tomber sur des réseaux convenables, dont la distance des traits soit de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde des rayons X. Ces dernières, d'après les travaux de Walter et Pohl ⁽³⁾, de Sommerfeld et Koch ⁽⁴⁾ étaient de l'ordre de 10^{-9} cm. Or le réseau à trois dimensions imaginé par Haüy et par Bravais pour rendre compte des propriétés des cristaux a pour maille élémentaire un parallélipède dont le

⁽¹⁾ Mémoires présentés à l'Acad. des Sc. de Munich, 8 juin et 6 juillet 1912. Voir *Radium*, 10-1913, p. 47.

⁽²⁾ BARKLA, *Phil. mag.*, XXII, 1911, p. 396. Voir *Radium*, 6-1919, pp. 18 et 251.

⁽³⁾ *Ann. de Phys.*, XXV, 1908, p. 715; XXIX, 1908, p. 331. Voir *Radium*, 5-1908, p. 184, 6-1908, p. 265.

⁽⁴⁾ *Ann. de Phys.*, XXXVIII, 1912, p. 473; XXXVIII, 1912, p. 507.

côté est voisin de 10^{-8} cm. On peut donc prévoir qu'il diffractera les rayons X.

En faisant le calcul dans le cas d'un cristal cubique de côté a , Laue montre qu'un faisceau de longueur d'onde λ tombant suivant l'axe des z normalement à l'une des faces prise pour plan des xy se diffractera de telle sorte que les cosinus directeurs des maxima de diffraction seront :

$$(1) \quad \alpha = h_1 \frac{\lambda}{a}, \quad \beta = h_2 \frac{\lambda}{a}, \quad 1 - \gamma = h_3 \frac{\lambda}{a}$$

h_1, h_2, h_3 étant des nombres entiers qui représentent les ordres d'interférence, et α, β, γ , étant liés par la relation $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$. D'où :

$$(2) \quad \frac{\lambda}{a} = \frac{2h_3}{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}$$

Les équations (1) représentent trois cônes de révolution ayant pour axes les axes de coordonnées.

Disposons une plaque photographique normalement aux rayons incidents. Les courbes $\alpha = \text{const.}$ et $\beta = \text{const.}$ sont des hyperboles centrées sur le point d'impact des rayons incidents et dont les axes sont perpendiculaires entre eux. Les courbes $\gamma = \text{const.}$ sont des cercles centrés sur le même point.

Si le réseau n'était qu'à deux dimensions les deux premières conditions seules seraient à satisfaire et les spectres seraient à l'intersection de deux familles d'hyperboles, ainsi qu'on l'observe pour les réseaux quadrillés avec la lumière ordinaire.

La troisième condition élimine parmi les spectres ceux qui ne se trouvent pas sur les cercles. On doit donc voir sur la plaque, une série de points isolés disposés en cercle. C'est ce que l'expérience a vérifié.

Le dispositif expérimental est très simple. L'ampoule à rayons X est en arrière d'un écran de plomb percé d'un trou de 1 mm. de diamètre environ. Le cristal est à 30 cm. envi-

ron de l'anticathode. En avant et à différentes distances sont placées des plaques photographiques. Les diagrammes de chacune d'elles étaient entre eux comme les distances des plaques correspondantes au cristal, et la grandeur des taches sensiblement la même sur les plaques. Ceci montrait que le rayonnement se propageait en ligne droite à partir du cristal et que les faisceaux étaient à peu près parallèles.

Le repérage des taches se fait alors de la façon suivante :

En calculant γ d'après la dimension du rayon du cercle et la distance du cercle au cristal et en supposant, par exemple, pour une tache $h_3 = 1$ (cercle du premier ordre) la dernière formule (1) permet de connaître $\frac{\lambda}{a}$. La formule (2) donne alors la valeur de $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$.

Or h_1, h_2, h_3 , étant des nombres entiers, il est facile de les trouver connaissant la somme de leurs carrés. D'où les valeurs de α et de β . Laue arrivait ainsi à caractériser presque toutes les taches des diagrammes, la radiation primaire étant supposée contenir un petit nombre (5) de rayons monochromatiques.

Un des inconvénients de la méthode était son extrême lenteur. Les poses pouvaient atteindre 20 heures (2 à 10 milliampères dans le tube). De plus on devait parfois interrompre la pose pour éviter d'échauffer le tube.

Enfin la position du cristal utilisée par Laue (axe de symétrie parallèle au faisceau incident) est la plus défavorable car c'est celle pour laquelle les taches sont les moins intenses. Elles ne sont pas, par exemple, visibles sur un écran. Si, au contraire, on incline l'axe sur le faisceau primaire on obtient des taches très intenses disposées en cercle et visibles sur un écran ainsi que cela a été signalé pour la première fois par M. Têrada⁽¹⁾ et impressionnant une plaque

(1) TÊRADA, Tokio-Sugaku-Buturigakwai Kizi, avril 1913, et DE BROGLIE, *C. R.*, t. CLVI, p. 1153, 14 avril 1913.

photographique après 10 minutes de pose. La méthode de la « réflexion » de Bragg devait en donner une explication simple.

II. — Méthode de Bragg.

L'interprétation des phénomènes précédents par un réseau à trois dimensions est assez compliquée, car nous ne sommes pas habitués à manier de tels réseaux. On doit à M. Bragg et aux physiciens anglais d'avoir beaucoup simplifié la question en ramenant le phénomène au phénomène familier de la réflexion : les rayons diffractés sont considérés comme réfléchis par des plans convenables qui sont précisément les plans réticulaires ⁽¹⁾ si bien que les taches sont tout simplement les traces de ces différents rayons réfléchis ⁽²⁾.

Supposons un faisceau incident de rayons X tombant sur un plan unique P_1 . Les particules disposées dans ce plan vont émettre une pulsation diffractée partant sphériquement autour de chacune d'elles et qui aura pour enveloppe une onde frontale *réfléchie*. L'onde incidente, suivant la construction de Huyghens, se réfléchit sur le plan, mais avec une très faible intensité.

Supposons maintenant une série de plans parallèles, équi-

⁽¹⁾ M. FRIEDEL, *C. R.*, p. 1676, 1913, a montré que de tels plans existent.

⁽²⁾ A la vérité, LAUE avait bien montré que la diffraction à trois dimensions est toujours équivalente à une réflexion sur certains plans réticulaires. Cf. *Archives des Sciences Phys. de Genève*, 15 déc. 1913. Mais l'existence de ces plans était en quelque sorte purement mathématique. La notion profonde de plan réticulaire de grande densité, liant celle-ci à l'intensité de la tache et différenciant ainsi les divers plans est due à BRAGG. On verra par la suite combien cette notion physique a été féconde,

distants comme le sont les plans réticulaires d'un cristal. Soient P_1 et P_2 , deux plans limitrophes (fig. 1) les deux rayons SI , $S'I'$, après réflexion en I et I' ajouteront leurs

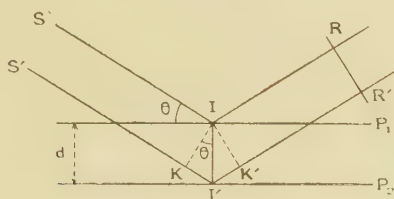


Fig. 1.

effets si leur différence de marche est égale à un multiple entier de longueur d'onde. Or cette différence est égale à $KI' + K'I' = 2d \sin \theta$, d étant l'intervalle des plans et θ « l'angle de rencontre » du faisceau incident avec les plans. Il y aura donc, suivant la direction de réflexion, maximum d'intensité si :

$$(1) \quad n\lambda = 2d \sin \theta.$$

L'effet est donc très restreint et avec une radiation monochromatique il n'y aura réflexion que pour les angles satisfaisant à la relation (1).

Spectromètre à rayons de Bragg. — L'appareil comprend essentiellement : 1° l'ampoule à rayons X; 2° un plateau mobile sur lequel on place le cristal; 3° une chambre d'ionisation reliée à un électroscope Wilson.

Le plateau et la chambre d'ionisation ont le même axe de rotation vertical.

Les rayons diffractés par le cristal sont reçus dans la chambre d'ionisation et leur intensité est mesurée par la déviation de l'électroscope. La chambre, en acier (15 cm. de long et 5 cm. de diamètre) est fermée par une plaque de plomb portant une fenêtre d'aluminium (1 cm. de diamètre). Le gaz à ioniser employé est : 1° de l'air pour les rayons peu

pénétrants ; 2° SO_2 dix fois plus absorbant que l'air, employé pour les rayons plus pénétrants ; 3° CH_3Br encore plus absorbant.

Une bonne réflexion doit faire abaisser les feuilles d'or de l'électroscope de 15 divisions environ en une seconde.

Utilisation du spectromètre. — La relation (1) montre que l'on peut faire deux sortes d'expériences :

a) Se donner le cristal, c'est-à-dire d , mesurer θ et en déduire λ . On pourra ainsi en utilisant la même face d'un cristal (d constant) obtenir pour les angles convenables les diverses longueurs d'onde d'un faisceau.

On aura ainsi un spectre des rayons X. En opérant avec une fente étroite, en faisant tourner le cristal, et en mettant sur le trajet des rayons réfléchis une plaque photographique, pour chaque θ convenable nous aurons un trait noir. C'est la belle méthode du cristal tournant qui a permis à M. de Broglie d'obtenir les spectres de différentes anticathodes ⁽¹⁾.

b) Se donner λ , c'est-à-dire opérer avec une radiation monochromatique, observer θ , et en déduire d . En opérant sur trois faces différentes, on aura les valeurs de trois d différents, ce qui permettra de « construire » une maille élémentaire du cristal, et de fixer par suite complètement le système du réseau cristallin.

Analyse de la structure d'un cristal. — Considérons un cristal cubique ⁽²⁾. Les trois faces que nous allons choisir sont celles du cube (100), du dodécaèdre rhombique (110) et de l'octaèdre (111). Ces faces sont respectivement perpendicu-

⁽¹⁾ *Jrurnal de Phys.*, 1, IV, février 1914.

⁽²⁾ Suivant la notation d'Iläur la face $\left(\frac{1}{q}, \frac{1}{r}, \frac{1}{s}\right)$ coupe les trois axes de coordonnées formés par trois arêtes fondamentales de paramètre a, b, c , aux points $\frac{a}{q}, \frac{b}{r}, \frac{c}{s}$. Les trois nombres q, r, s , sont les « indices » de la face (q, r, s) ou encore les « paramètres caractéristiques ».

lares à un axe quaternaire, binaire, ternaire. Calculons les intervalles d_{100} , d_{110} , d_{111} de ces trois séries de plans. C'est un problème facile de géométrie. Supposons que la maille soit un *cube simple*, c'est-à-dire qu'il y ait une particule à chaque sommet. On trouve, en prenant pour unité le côté du cube de la maille élémentaire :

$$d_{100} = 1, \quad d_{110} = \frac{\sqrt{2}}{2}, \quad d_{111} = \frac{\sqrt{3}}{3}.$$

Par conséquent, en vertu de la relation (1), les sinus des angles de réflexion sur chacune des trois faces doivent être en raison inverse des valeurs de ces intervalles ainsi calculés.

Exemple : KCl. — En opérant avec KCl, les angles de réflexion observés sont successivement $5^{\circ}22'$, $7^{\circ}30'$ et $9^{\circ}05'$ dont les sinus (0,091 ; 0,127 ; 0,157) sont entre eux comme $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$.

Cube à face centrée. — On peut imaginer un réseau cubique où les particules seraient réparties aux sommets et au centre de chaque face.

Dans ce cas les intervalles des plans réticulaires parallèles aux faces du cube, du dodécaèdre et de l'octaèdre sont $1, \frac{\sqrt{2}}{2}, 2 \frac{\sqrt{3}}{3}$. Les plans parallèles aux faces de l'octaèdre ont ici un intervalle double de celui du cas précédent. Le sinus correspondant doit donc être deux fois plus petit.

Exemple : NaCl. — C'est ce que l'on observe avec NaCl. Mais, de plus, avec la face de l'octaèdre, on observe une première réflexion faible, une deuxième forte, une troisième faible, une quatrième forte.

Ceci suggère que les centres diffractants sont différents, et disposés alternativement aux nœuds d'un réseau cubique simple. Dans ces conditions, les plans 100 et 110 contiennent des centres de deux espèces, tandis que les plans 111

contiennent alternativement des centres d'une espèce et des centres d'une autre espèce. Si ces centres sont inégalement réfléchissants, les moins denses, à mi-chemin des autres, contrarieront (ou annuleront) l'effet de la première réflexion obtenue en ne considérant que les plans les plus réfléchissants ou les plus denses ; on devra donc avoir une première réflexion faible, une deuxième forte, une troisième faible, une quatrième forte suivant que les effets des deux séries de plans se retranchent ou s'ajoutent.

Ceci a suggéré à Bragg que les particules réfléchissantes différentes étaient tout simplement les atomes.

Relation entre la densité à chaque sommet et le côté du cube. — La considération de la densité justifiera l'hypothèse de Bragg. En effet, si nous supposons par exemple aux sommets une masse huit fois plus grande il faudra donner au côté une longueur double pour que la densité Δ reste ce qu'elle doit être. Dans l'hypothèse de Bragg il y a un atome par cube, c'est-à-dire une demi-molécule. Donc :

$$d^3 \times \Delta = \frac{1}{2} M.$$

Une mesure de d en valeur absolue montrera si cette relation est vraie.

Mesure de λ en valeur absolue. — Une mesure de d en valeur absolue se ramène à une mesure de λ en valeur absolue, suivant la relation fondamentale de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

a) Un premier procédé consiste à appliquer la *théorie des quanta*. L'énergie pour faire apparaître une fréquence ν doit avoir une certaine valeur minimum proportionnelle à ν . Elle est égale à $h\nu$ ($h = 6,55 \cdot 10^{-27}$ ergs). Elle est, d'autre part, égale à l'énergie d'un électron venant frapper l'anticathode. Celle-ci est égale à eV ($e =$ charge de l'électron ; $V =$ différence de potentiel entre les électrodes).

La mesure de la plus petite longueur d'onde par le procédé de Bragg a permis à M. Dauvillier de vérifier la loi du quantum $h\nu = eV$ à 5 o/o près, ce qui justifie ainsi l'hypothèse faite sur la valeur de d , c'est-à-dire sur la répartition des atomes. On a d'ailleurs une meilleure concordance en déterminant la plus petite longueur d'onde par extrapolation de la courbe spectrale comme l'ont montré Duane et Hunt, Hull, Blake et Duane.

b) Un deuxième procédé consiste à appliquer la *formule de Bohr*. Suivant celle-ci, la fréquence serait liée à la charge élémentaire, à la charge et à la masse de l'électron par la relation :

$$\nu = \frac{2\pi^2 me^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{t_2^2} - \frac{1}{t_1^2} \right)$$

e = charge de l'électron ;

m = masse ;

E = charge élémentaire ;

h = constante de Planck ;

t_1 et t_2 = deux nombres entiers.

On sait que pour l'hydrogène, en faisant $E = e$ on retrouve toutes les lignes spectrales (Série de Balmer $t_2 = 2$; infra-rouge $t_2 = 3$; ultra-violet $t_1 = 1$, $t_2 = 4, 5, 6$) et l'accord est aussi bien qualitatif que quantitatif.

Appliquons cette formule aux rayons X en faisant $E = Ne$ (N = nombre atomique) et $t_2 = 1$, $t_1 = 2$.

Pour le palladium ($N = 46$) on trouve $\lambda = 0,576.10^{-8}$, qui est en plein accord avec les résultats expérimentaux.

Pour le cuivre, la formule de Bohr donne $\lambda = 1,45.10^{-8}$ et l'expérience donne $\lambda = 1,55.10^{-8}$.

Conclusion. — La connaissance en valeur absolue d'une longueur d'onde entraîne la connaissance en valeur absolue d'un intervalle réticulaire. Le côté du cube du chlorure de sodium est ainsi égal à $2,81 \times 10^{-8}$ cm. Le volume de la maille élémentaire est alors déterminé, et la connaissance de

la densité oblige alors à assigner une demi-molécule à chaque sommet. Dans le cas du chlorure de sodium, les atomes de chlore et de sodium alternent donc sur chaque nœud. Ayant ainsi un étalon à la fois de longueur d'onde et de maille cristalline, Bragg a mesuré en lumière monochromatique (raie connue d'une anticathode connue) les angles de réflexion sur les faces de divers cristaux, ce qui lui a permis de déterminer leur structure.

III. — Méthode de Debye et Scherrer

En 1913, Friedrich en faisant tomber des rayons X sur de la cire et de la paraffine avait observé que les rayons diffractés formaient une espèce de halo. M. de Broglie en opérant d'autre part sur des lames métalliques avait obtenu également des cercles.

On doit à Debye et Scherrer ⁽¹⁾ l'explication de ces résultats en même temps que la mise au point d'une méthode nouvelle d'investigation de la structure cristalline.

Principe de la méthode. Cristaux en poudre. — Soit un mélange de petits cristaux réguliers sur lequel tombe un rayonnement monochromatique. Considérons dans un de ces petits cristaux un plan de paramètre caractéristique ⁽²⁾

(1) *Phys. Zeit.*, 1916, XVII, p. 277 et 1917, XVIII, p. 291.

(2) L'équation d'un tel plan passant par l'origine est :

$$h_1 \frac{x}{a} + h_2 \frac{y}{b} + h_3 \frac{z}{c} = 0. \text{ Le plan limitrophe parallèle}$$

$$h_1 \frac{x}{a} + h_2 \frac{y}{b} + h_3 \frac{z}{c} - 1 = 0 \text{ coupe les axes de coordonnées}$$

aux points $\frac{a}{h_1}$, $\frac{b}{h_2}$, $\frac{c}{h_3}$. Dans le cas du cube $a = b = c$. La

$$\text{distance de ces deux plans est alors } d = \frac{a}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}.$$

h_1, h_2, h_3 . On sait, suivant la théorie de Bragg que ce plan réfléchira le faisceau incident si l'on a la relation :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}.$$

θ = complément de l'angle d'incidence ;

a = constante du réseau (cubique).

On peut comprendre dans cette formule les spectres des différents ordres en considérant comme différents les indices 3, 2, 1 ; 6, 4, 2 ; 9, 6, 3. Peu importe l'orientation absolue du plan. Tous les plans de tous les cristaux pour lesquels la relation précédente est satisfaite donneront une réflexion sous l'angle θ . Les rayons réfléchis se répartissent donc sur un cône de révolution dont l'axe est la direction du rayon incident et dont le demi-angle au sommet $\delta = 2\theta$.

Le plan h_1, h_2, h_3 n'intervient pas seul. Il y a aussi les plans obtenus en permutant les indices ou en changeant leur signe, et pour lesquels la somme $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ reste constante et par suite aussi $\sin \theta$. On compte ainsi facilement qu'il y a 48 plans dans le cas général. Ce nombre est réduit de moitié : 1^o si deux indices sont égaux ; 2^o si un indice est nul. Il est réduit du quart si deux indices sont nuls. Il est réduit du sixième si trois indices sont égaux. Il peut y avoir enfin des plans dont la somme des carrés des indices soit la même comme par exemple : 3, 3, 3 et 5, 1, 1. Si on range les indices suivant la somme croissante de leurs carrés, chacune correspondra à un cône dont l'ouverture ira en augmentant. En mesurant l'ouverture 2δ du cône on devra trouver que les valeurs successives de $\sin^2 \frac{\delta}{2}$ sont entre elles comme les nombres entiers successifs.

Enfin, si la lumière n'est pas monochromatique et contient par exemple deux longueurs d'onde principales, on devra observer deux séries de ces cônes.

Dispositif expérimental. — La substance à étudier (gra-

phite, bore, silicium amorphe, fluorure de lithium) est pulvérisée puis rassemblée dans une chemise en collodion de façon à donner un petit bâton de la grosseur d'une allumette. Ce petit bâton est placé verticalement au centre d'une chambre cylindrique 57 mm. de diamètre pouvant être fermée par un couvercle opaque. La chambre est percée par un trou de 2,5 mm. traversé par un petit tuyau de plomb par lequel passe le rayon incident. Diamétralement opposée il y a aussi une fenêtre fermée par du papier noir (fig. 2 a). Il n'y a pas ainsi de rayons secondaires dans la chambre.

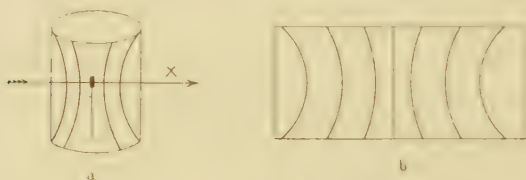


Fig. 2

Contre la paroi de la chambre cylindrique on dispose une pellicule photographique. La durée de pose varie de 2 à 4 heures. Les rayons X sortent de l'ampoule par une fenêtre en aluminium de 0,05 mm. d'épaisseur.

La distance de l'anticathode (cuivre ou platine) à la substance dispersive est environ 12 cm.

Résultats. — En développant sur une surface plane le film cylindrique les intersections des différents cônes donnent des arcs d'ellipse, symétriquement placés par rapport à la tache directe (fig. 2 b). Ces traits sont d'autant plus fins et nets que le corps a été mieux pulvérisé. En mesurant l'angle d'ouverture 2θ du cône on trouve que les valeurs de $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ sont entre elles comme les nombres entiers.

Exemple. — Le tableau ci-contre donne les observations faites avec la poudre de fluorure de lithium et une anticathode de cuivre. Les trois premières colonnes donnent les

observations proprement dites; la quatrième donne les valeurs choisies pour h_1, h_2, h_3 . La cinquième donne les valeurs de $\frac{\lambda}{2a}$. La dernière donne la valeur de l'intensité

Intensité	δ en grades	$\sin \frac{\delta}{2}$	$h_1 h_2 h_3$	$\frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sqrt{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2}}$	Nom- bre des plans	Intensité
T. faible	30,0	0,259	<u>111</u>	0,150	8	—
faible	33,8	0,290	<u>111</u>	0,168	8	—
fort	37,8	0,323	<u>111</u>	0,187	8	3,85
»	44,2	0,377	<u>200</u>	0,189	6	10,2
faible	56,2	0,472	<u>220</u>	0,167	12	—
fort	63,8	0,528	<u>220</u>	0,187	12	10,2
T. faible	67,4	0,554	<u>331</u>	0,167	24	—
»	71,4	0,583	<u>222</u>	0,168	8	—
moyen	76,6	0,620	<u>311</u>	0,187	24	3,15
moyen	80,8	0,647	<u>222</u>	0,187	8	4,51
moyen	97,8	0,753	<u>400</u>	0,188	6	1,86
faible	111,0	0,824	<u>331</u>	0,189	24	1,82
fort	116,0	0,848	<u>420</u>	0,190	24	8,10
fort	137,6	0,932	<u>422</u>	0,190	24	6,75
T. faible	153,2	0,973	<u>440</u>	0,172	2	—
fort	166,6	0,993	$\left. \begin{array}{l} 333 \\ 511 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 0,191 \\ 0,191 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 8 \\ 24 \end{array} \right\}$	1,71

calculée en fonction de $h_1^2 + h_2^2 + h_3^2$ suivant une formule due à Debye.

Les nombres soulignés sont ceux relatifs à une même longueur d'onde. Les non soulignés sont relatifs à une autre.

La valeur de $\frac{\lambda}{2a}$ fournie par les premiers varie de 0,187 à 0,191 (variation de 2 0/0). Les seconds fournissent une bonne constante à l'exception des résultats donnés par les lignes très faibles qui ne sont pas sûrs. En faisant $\lambda = 1,549.10^{-8}$ pour la ligne α et $\lambda = 1,402.10^{-8}$ pour la ligne β , on trouve successivement pour le côté du cube $a = 4,11.10^{-8}$ cm. et $a = 4,17.10^{-8}$ cm. qui sont en bon accord.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans nos expériences nous avons utilisé le dispositif suivant :

La source à haute tension pour alimenter l'ampoule à

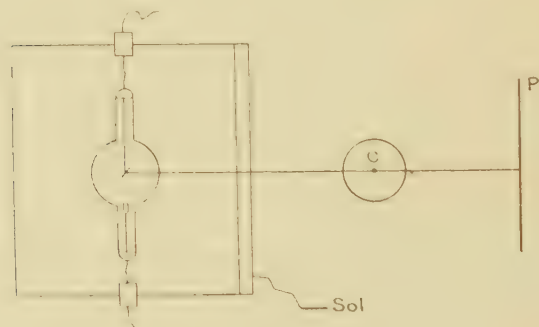


Fig. 3.

rayons X était un commutateur tournant (transformateur industriel branché directement sur le secteur alternatif, commutateur rotatif intercalé sur le secondaire et mis en mouvement par un moteur synchrone).

L'ampoule était d'abord une ampoule à anticathode de

platine à refroidissement d'eau froide. Nous nous sommes servis à la fin d'un tube Coolidge.

L'ampoule est enfermée dans une caisse en plomb de $120 \times 80 \times 80$ cm. et de 1 cm. d'épaisseur (fig. 3).

En avant, un mur de briques de plomb de 5 cm. d'épaisseur protège complètement l'observateur. La boîte est reliée au sol par précaution.

Le diaphragme qui limite le faisceau est constitué par un trou cylindrique de 2 mm. 5 de diamètre pratiqué suivant l'axe d'un cylindre de plomb de 5 cm. d'épaisseur. Ce dernier est porté sur un petit plateau à vis calantes et l'axe du diaphragme est placé horizontalement. Le faisceau des rayons X utilisé est donc horizontal. Le cristal est placé sur un plateau étroit et élevé (pour laisser passer tous les rayons diffractés) qui se trouve normal à l'axe vertical de rotation d'un théodolithe, donnant la minute.

A une distance du cristal égale environ à celle du cristal au diaphragme ⁽¹⁾ est disposé l'écran de platinocyanure de baryum ou la plaque photographique. Le courant utilisé était presque toujours de 3 milliampères, la distance explosive de 14 cm. Les temps de pose étaient d'environ 15 minutes.

Coolidge. — L'emploi du tube Coolidge d'un fonctionnement très régulier a l'inconvénient de ne pas donner une tache directe circulaire. Nous avons en effet observé que le foyer d'émission des rayons X n'est pas ponctuel comme celui des tubes ordinaires. En plaçant le tube dans la caisse en plomb et en utilisant un diaphragme circulaire peu épais l'ensemble formant ainsi chambre noire, on observe sur l'écran une tache circulaire intense ayant sur le côté une forte tache conique qui a la forme de l'anticathode dont elle

(1) Le faisceau incident n'est pas parallèle, mais ce dispositif permet la concentration focale du faisceau pendant la rotation du cristal Cf. de BROGLIE. *Journal de Physique*, t. IV, février 1914.

est en gros l'image. La tache brillante est due au foyer normal d'émission qui se trouve en face du filament lumineux. L'aigrette placée sur le côté indique que le reste de l'anticathode est frappé par des électrons et émet aussi des rayons X. En photographiant ces taches avec une pose de 5 minutes, de façon à bien différencier les noirs, on observe que l'aigrette est bordée d'un trait plus intense. On sait que l'émission des rayons X ne suit pas la loi de Lambert. Aux points de la surface de révolution où le plan tangent est parallèle à l'axe du diaphragme, l'émission dans la direction de cet axe est plus intense, qu'aux points où le plan tangent lui est normal. Le contour de l'anticathode doit donc être mieux marqué que la partie centrale.

Et si la tige de l'anticathode est assez effilée pour que les deux contours se rencontrent (fig. 4) on pourra avoir en F' un véritable foyer secondaire qui donnera une tache marquée sur la plaque (cliché 2, planche IV). On s'en débarras-

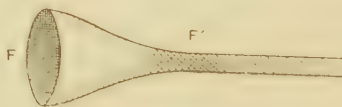


Fig. 4.

sera en prenant un diaphragme suffisamment épais, de façon à n'utiliser qu'un faisceau bien cylindrique s'appuyant sur la partie F de l'anticathode. Cette tache secondaire apparaît surtout quand le tube est assez mou; dans ce cas le champ électrique à l'intérieur du tube est moins intense, les trajectoires des électrons sont moins tendues et certaines aboutissent sur la tige de l'anticathode.

Les rayons émis sont, sur l'écran Benoit, un peu moins durs que ceux du foyer principal; ils sont beaucoup moins intenses, quoique donnant une tache directe visible; aussi ne troublent-ils pas les phénomènes. Certaines observations cependant (cercle des taches) devront se faire du côté opposé

à l'aigrette. Celle-ci ayant d'ailleurs une orientation fixe pourra servir à retrouver l'orientation de la plaque.

Réglage de l'appareil. — L'appareil est réglé quand l'axe de rotation du théodolithe est perpendiculaire aux rayons X.

Pratiquement il est commode que l'appareil soit réglé une fois pour toutes de la façon suivante : le faisceau primaire est horizontal ; l'axe de rotation est vertical ; la plaque ou l'écran sont verticaux ; ils sont placés normalement au rayon incident⁽¹⁾.

Pour ce dernier réglage, il est commode, avec le Coolidge, de chauffer simplement le filament sans faire fonctionner l'appareil, et de se servir du rayon lumineux pour régler optiquement la plaque en le faisant réfléchir sur celle-ci.

Réglage du cristal. — Le cristal est réglé quand un axe de symétrie passe par l'axe de rotation.

Si l'axe est quaternaire les 4 directions binaires doivent donner, comme on le comprendra par la suite, 8 cercles qui apparaissent pour des rotations successives de 90° .

Si l'axe est ternaire les trois directions d'axe binaire doivent donner 6 cercles qui apparaissent pour des rotations successives de 60° .

Dans ces conditions, pendant la rotation du cristal, les centres des cercles relatifs aux axes binaires se déplacent sur l'horizontale passant sur l'écran par la tache centrale. On trouvera au chapitre VI l'étude des divers cas qui peuvent se présenter.

Le cristal est posé sur un plateau à 3 vis calantes (fig. 5). Il est commode de placer une des directions supposées d'un axe, par exemple binaire, parallèlement à un des côtés AB

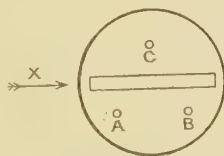


Fig. 6

(1) Cette position une fois fixée, on pourra les faire tourner d'un angle choisi à l'avance.

du triangle des 3 vis. Supposons que cet axe binaire soit dans le plan de la lame. Nous la disposerons comme dans la figure et nous l'orienterons dans la direction du faisceau incident. On cherchera le cercle donné par cet axe binaire en faisant tourner le plateau. On amènera le centre du cercle à être sur l'horizontale de la tache centrale en agissant sur A et sur B. L'axe binaire considéré est alors horizontal.

On tournera ensuite le cristal de 45° ou de 60° suivant que l'axe de rotation perpendiculaire à l'axe binaire est d'ordre 4 ou d'ordre 3. On verra alors un deuxième cercle. On amènera comme plus haut son centre à être sur l'horizontale passant par la tache centrale, en agissant cette fois sur la vis C. Le cristal est alors réglé, le plan des axes binaires étant perpendiculaire à l'axe de rotation.

CHAPITRE III

RELATIONS GÉOMÉTRIQUES ENTRE LES PLANS RÉTICULAIRES D'UN CRISTAL

Nous allons établir ici certaines relations dont nous nous servirons par la suite pour l'étude des cristaux.

Zones. — L'ensemble des faces parallèles à une même direction porte, en cristallographie, le nom de « zone ». L'« axe de zone » est la direction commune à laquelle ces faces sont parallèles. La considération des zones joue un grand rôle dans les applications physiques de l'étude des cristaux dont les faces se groupent toujours par zones.

Un plan perpendiculaire à un axe de zone n'est pas en général parallèle à un plan réticulaire ; mais si l'axe de zone est un axe de symétrie, il y a une direction de plan réticulaire qui lui est perpendiculaire.

Si nous considérons toutes les rangées parallèles à un axe de zone quelconque, ces rangées coupent un plan normal

à l'axe en des points qui forment un réseau dans ce plan. Si ce plan est un plan réticulaire du cristal, ces points sont en partie des nœuds du cristal, mais tous ne sont pas nécessairement des nœuds. Ainsi par exemple si on considère toutes les rangées parallèles à l'axe binaire d'un cristal cubique et un plan réticulaire qui leur est perpendiculaire, ces rangées coupent ce plan suivant un réseau rectangulaire. Mais parallèlement au petit côté du rectangle les nœuds sont seulement une fois sur deux des nœuds du cristal. Si on considère le réseau plan précédent comme la projection de tous les nœuds du cristal parallèlement à la direction de l'axe de zone, les nœuds de ce réseau seront la projection du même nombre de nœuds du cristal; par conséquent la densité des rangées de ce réseau sera proportionnelle à la densité des plans réticulaires, normaux au plan de ce réseau, et dont ces rangées sont les traces (fig. 6).

Prenons pour axe de zone une rangée particulière que nous supposerons perpendiculaire en O au plan du réseau de la figure (6). Les traces des plans en zones seront sur la figure les différentes rangées passant par o , et, d'après la remarque faite plus haut la densité de ces plans sera proportionnelle à la densité de ces rangées.

Relation entre les angles d'une zone. — 1^{er} cas. — Supposons que la section de toutes les rangées parallèles à un axe de zone par un plan normal à cet axe donne un réseau à angle droit (carré ou rectangulaire). Ces sections sont obtenues en particulier 1^o dans les systèmes cubique et quadratique par les plans réticulaires normaux aux axes de symétrie d'ordre pair; 2^o dans les systèmes orthorhombique et hexagonal par les plans réticulaires normaux à la base p ; 3^o dans le système monoclinique (en donnant au noyau la forme du parallélépipède oblique pg_1h_1) par les plans parallèles à la base p ou à la face h_1 .

Rapportons le réseau à deux axes de coordonnées rectangulaires correspondant à deux rangées principales (fig. 6).

Soient a et b les côtés du rectangle, c'est-à-dire les paramètres du réseau. Les coordonnées d'un nœud seront pa et qb , p et q étant des nombres entiers. Si nous prenons a pour unité de longueur des abscisses, et b pour unité de longueur des ordonnées, les coordonnées du nœud seront p, q .

Soit α l'angle que fait avec l'axe des x la rangée passant par l'origine et le nœud p, q .

$$\cotg \alpha = \frac{p a}{q b}.$$

Il est commode, comme nous le verrons par la suite, d'affecter comme indice (n) à chaque nœud une fraction ayant pour numérateur son abscisse et pour dénominateur son ordonnée, a et b étant pris pour unité dans les deux cas.

$$n = \frac{p}{q}.$$

Le même indice sera affecté à l'angle α relatif au nœud considéré. On aura donc la formule générale.

$$(1) \quad \frac{1}{n} \cotg \alpha_n = \frac{a}{b} = \text{constante}.$$

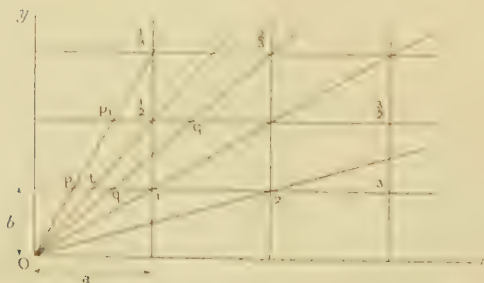


Fig. 6

Les plans perpendiculaires à la figure passant par O et par les points $4, 3, 2, \frac{3}{2}, 1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$ sont les plans réticu-

laïres de plus grande densité. C'est eux qui seront les plus réfléchissants et qui donneront les plus fortes taches.

2^e cas. — Le réseau n'est pas rectangulaire (cristal clinorhombique : section par un plan réticulaire parallèle au plan de symétrie, fig. 7). Soient a et b les constantes du réseau et μ la projection de b sur a . Soit h la distance des rangées parallèlement à ox .

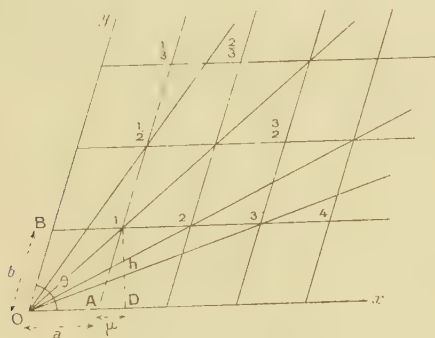


Fig. 7

Le triangle OBD nous donne :

$$\cotg \alpha_1 = \frac{a + \mu}{h} = \frac{a}{h} + \frac{\mu}{h}.$$

De même :

$$\cotg \alpha_2 = \frac{2a + \mu}{h} = \frac{2a}{h} + \frac{\mu}{h}$$

et d'une façon générale :

$$(2) \quad \left(\cotg \alpha_n + \frac{\mu}{h} \right) \times \frac{1}{n} = \frac{a}{h} = \text{constante.}$$

Pour les rangées comprises dans l'angle $x'Oy$ en mesurant les angles α' qu'elles font avec Ox' on voit facilement que :

$$\left(\cotg \alpha'_n + \frac{\mu}{h} \right) \times \frac{1}{n} = \frac{a}{h}.$$

D'où l'on déduit :

$$(3) \quad \frac{\cotg \alpha_n - \cotg \alpha'_n}{2} = \frac{a}{h} = \cotg \beta$$

β étant l'angle de ox avec oy .

Si donc, par un procédé quelconque, nous arrivons à mesurer les angles α , nous connaîtrons dans le premier cas directement le rapport des paramètres $\frac{a}{b}$, et dans le second cas la valeur de l'angle des deux rangées principales, puis celle des paramètres. Nous montrerons précisément au chapitre VI deux méthodes pour faire la mesure des angles α et en déduire les paramètres du cristal.

RELATIONS ENTRE LA DENSITÉ, L'INTERVALLE ET LA DIRECTION DES PLANS RÉTICULAIRES

Théorème. — La densité d'un réseau plan oblique d'angle θ , de paramètre a et b est égale à :

$$\frac{1}{ab \sin \theta}.$$

En effet la densité géométrique est le nombre de points par unité de surface. La surface du parallélogramme élémentaire contient un point; en effet chacun des 4 sommets appartient seulement pour un quart au parallélogramme puisqu'il appartient encore à trois autres parallélogrammes voisins. La densité est donc en raison inverse de la surface de ce dernier. Si le réseau est rectangulaire elle est égale à $1/ab$ et s'il est carré à $1/a^2$.

Théorème. — La distance d entre deux droites limitrophes est en raison inverse de leur paramètre, p. 33, fig. 8.

Soient deux droites limitrophes D et D', OA et BC deux nœuds consécutifs sur chacune d'elles. Posons OA=BC= p .

Les droites OA et OB sont conjuguées et la surface du parallélogramme OABC est constante. Donc :

$$p \times d = ab \sin \theta.$$

Corollaire I. — La distance entre deux plans limitrophes est en raison inverse de la surface de leur élément de maille.

Corollaire II. — La distance entre deux plans limitrophes est proportionnelle à leur densité.

L'amplitude de la vibration diffractée étant proportion-

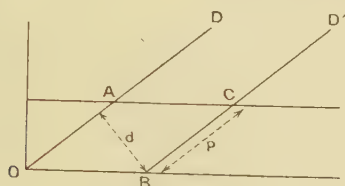


Fig. 8.

nelle à la densité, l'intensité sera proportionnelle à son carré, et en vertu de la proposition précédente proportionnelle à d^2 .

Au chapitre V nous avons calculé (dernière colonne des tableaux) la densité des différents plans réticulaires d'un cristal cubique et indiqué par suite les intensités relatives des taches données sur chacun d'eux.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DE L' « ORIENTATION DES RANGÉES ET DES PLANS RÉTICULAIRES » D'UN CRISTAL « CERCLE DES TACHES »

Le dispositif expérimental est celui indiqué au chapitre II. C'est celui qui nous servira toujours par la suite : le faisceau de rayons X incident est horizontal. L'écran phosphorescent

est placé à une trentaine de centimètres en avant du cristal, qui est à peu près à la même distance de l'anticathode.

Dans ces conditions on aperçoit sur l'écran une grande quantité de taches. D'après la théorie de Bragg ces taches peuvent être considérées comme dues à des réflexions sur des plans réticulaires déterminés. Nous nous proposons ici de montrer un moyen simple pour trouver immédiatement l'orientation dans l'espace des plans réfléchissants relatifs à une tache donnée.

Première méthode. — Considérons d'une façon générale

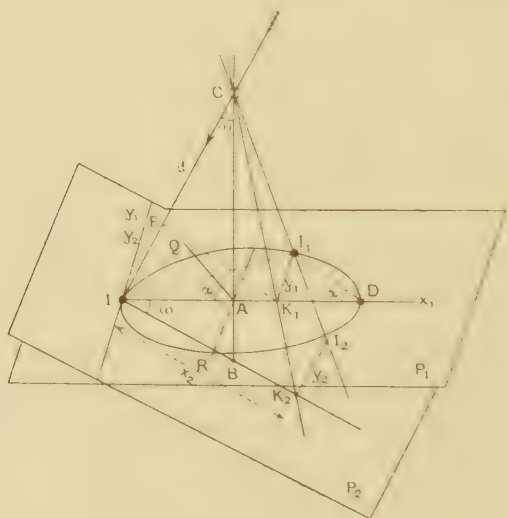


Fig. 9.

les plans réticulaires parallèles à une même rangée, c'est-à-dire formant une « zone » dont la rangée est l'« axe »; soit C le cristal (fig. 9), soit CA l'axe de zone et CI la direction du faisceau incident. Plaçons l'écran en P_1 perpendiculairement à l'axe de zone CA. Le faisceau incident donnera en I la « tache directe ».

Nous prendrons le plan CAI déterminé par l'axe de la zone et le rayon incident comme plan de référence. Ce plan jouera par la suite un grand rôle dans nos expériences. C'est par rapport à lui que les autres plans en zone seront situés. Sa trace sur le plan de l'écran est AI.

Soit AQ la trace d'un plan réticulaire quelconque passant par l'axe de zone. Le rayon réfléchi par ce plan sera CI_1 (I_1 symétrique de I par rapport à AQ). Le lieu de I_1 dans le plan P_1 est donc le symétrique de I par rapport à toutes les droites passant par A. C'est le cercle de centre A et de rayon AI.

Les rayons réfléchis sont donc situés sur un cône de révolution ayant pour axe l'axe de la zone et pour génératrice le rayon incident.

Si l'on reçoit les rayons réfléchis par le cristal C sur un écran ou une plaque photographique les taches se distribueront suivant la section de ce cône par le plan de l'écran ou de la plaque. Dans le cas de la figure où l'écran P_1 est perpendiculaire à l'axe du cône les taches sont situées sur un cercle. Le centre du cercle, et dans le cas général le centre de l'ellipse est la trace de l'axe sur le plan de l'écran.

Réciproquement, étant donné une tache I_1 pour avoir la trace du plan correspondant on abaissera du centre A la perpendiculaire AQ sur II_1 . Il est commode de faire tourner le cristal autour de CA de façon à amener un plan réticulaire AR à être perpendiculaire à IA, d'où la tache D diamétralement opposée à la tache directe I. Cette tache jouera par la suite un rôle assez important dans nos méthodes. Nous la nommerons la « tache diamétrale ». L'angle α du plan réticulaire CAQ avec le plan de référence CAI se retrouve en I_1DI que l'on a directement sur la plaque ou l'écran. Le cercle peut alors se définir géométriquement comme la podaire du point d'impact du rayon incident par rapport à la tache diamétrale.

De plus, comme on prend des cristaux peu épais pour éviter une trop grande absorption (les cristaux de chlorure de sodium dont nous nous servions avaient 1 mm. 5 d'épaisseur), les plans réfléchissants étant peu inclinés sur le faisceau primaire ne reçoivent en profondeur qu'une partie de ce faisceau. Ils le reçoivent au contraire tout entier en largeur de sorte que la tache observée s'allonge parallèlement à la trace du plan sur l'écran. Toutes les taches sur le cercle ont donc une forme d'ellipse dont le grand axe passe par D.

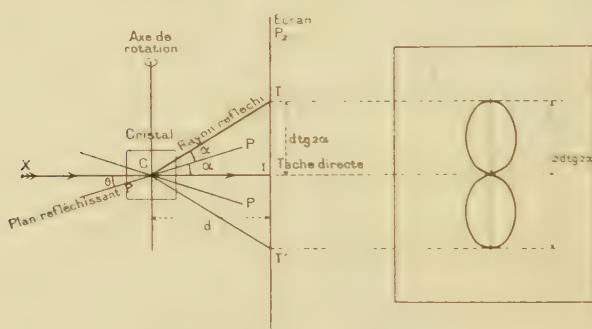


Fig. 10.

Celui-ci donne donc encore la direction de la trace du plan réfléchissant correspondant. Ce plan est en définitive ainsi déterminé : 1° par sa trace (AQ ou I_1D qui lui est parallèle) ; 2° par l'axe de la zone qui est la droite joignant le cristal au centre du cercle.

Deuxième méthode. — Si nous faisons *tourner maintenant le cristal* autour d'une droite perpendiculaire au plan de référence, déterminé par l'axe de zone et le rayon incident, le cercle se déformera d'une façon continue, et disparaîtra quand l'axe de zone sera parallèle au faisceau incident. En effet, ce faisceau rencontre alors tous les plans en zone sous un angle nul et il n'est plus réfléchi.

Plaçons l'écran perpendiculairement à cette direction et

étudions le déplacement d'une tache sur l'écran pendant la rotation du cristal. Il est facile de voir que pour une rotation du cristal de 360° la tache décrit une double boucle en forme de 8 dont le centre est la tache directe.

Quand l'axe de zone est confondu avec le rayon incident la réflexion se fait sous un angle nul et la tache est alors confondue avec la tache centrale.

Faisons tourner ensuite le cristal de 90° autour de la droite verticale normale au plan horizontal de référence. La figure 10 représente ce qui se passe alors dans le plan vertical passant par l'axe de rotation et la direction du faisceau incident, l'angle θ de rencontre du faisceau incident avec le plan réfléchissant est égal à l'angle α du plan réfléchissant avec le plan de référence. Le rayon réfléchi CT donne en T sur l'écran une tache qui est sur la position la plus élevée de la trajectoire.

Si nous faisons tourner maintenant le cristal de 180° , autour du même axe de rotation vertical que plus haut, le plan réfléchissant vient en P' et l'on a en T' le point le plus bas de la trajectoire de la tache.

La distance des deux taches TT' est égale à $2d \operatorname{tg} 2\alpha$. Si l'on mesure cette distance, comme nous l'indiquerons plus loin, on pourra, connaissant d , en déduire α .

Pour que la boucle soit vue entièrement il faudra que TT' soit plus petit que la hauteur de l'écran, c'est-à-dire que α soit petit ou que le plan réfléchissant soit peu incliné sur le plan horizontal. Si $\alpha = 45^\circ$, T et T' vont à l'infini.

Enfin si l'on veut que α soit nul il faudra que $TT' = 0$.

Nous allons maintenant voir d'un peu plus près ce qui se passe et montrer que pour une rotation complète du cristal la tache décrit une lemniscate.

Soit P_2 (fig. 9) la position de l'écran normal au faisceau incident. Soit I_2 la trace sur le plan P_2 des rayons réfléchis par le plan réticulaire CAQ. Pour définir les taches I_1 et I_2 dans les deux plans P_1 et P_2 prenons les axes de coordonnées

suivants : pour axe des x l'intersection du plan de référence ICA avec P_1 et P_2 , et pour axe des y l'intersection de P_1 avec P_2 .

Le triangle II_1K_1 donne la relation :

$$(1) \quad x_1 = y_1 \operatorname{tg} \alpha.$$

Soit ω l'angle formé par le rayon incident avec l'axe de zone (*).

Le triangle rectangle II_1D donne :

$$(2) \quad x_1(2d \sin \omega - x_1) = y_1^2.$$

Enfin les triangles semblables CK_1I_1 , CK_2I_2 d'une part et CKF_1 , CK_2I , d'autre part, donnent :

$$(3) \quad \frac{y_2}{y_1} = \frac{CK_2}{CK_1} = \frac{CI}{CF} = \frac{d}{d - x_1 \sin \omega} = \frac{x_2}{x_1 \cos \omega}.$$

Éliminons x_1 , y_1 et ω entre ces relations.

Les deux premières donnent :

$$(4) \quad y_1 = d \sin \omega \cdot \sin 2\alpha.$$

Les relations extrêmes de (3) donnent :

$$(5) \quad \cos \omega = \frac{x_2}{y_2 \operatorname{tg} \alpha}.$$

La première relation (3) devient alors :

$$\frac{y_2}{d \sin \omega \cdot \sin 2\alpha} = \frac{d}{d - d \sin 2\alpha \operatorname{tg} \alpha \cdot \sin^2 \omega}.$$

Élevons au carré et remplaçons $\sin^2 \omega$ par sa valeur tirée de (5), nous trouvons pour le lieu de la tache $I_2(x_2, y_2)$ la lemniscate :

$$[\cos 2\alpha y^2 + 2 \cos^2 \alpha x^2]^3 - 4d^3 \cos^2 \alpha [y^2 \sin^2 \alpha - x^2 \cos^2 \alpha] = 0.$$

À l'origine qui est un point d'inflexion, la tangente à la trajectoire de la tache fait avec l'axe des x l'angle $\alpha + \frac{\pi}{2}$.

(*) Par la suite nous avons généralement pris cet angle égal à 10° . Dans ces conditions, à 20 centimètres, le rayon du cercle est de 3 cm. 5.

Elle est donc perpendiculaire à la trace du plan réfléchissant. Ce plan est ainsi déterminé facilement : 1^o *par sa trace que l'on peut voir en direction sur l'écran* ; 2^o *par la direction du faisceau incident*.

PREMIÈRE APPLICATION. — *Mesurer de petits angles α faits par des plans réticulaires avec le plan de référence.* — Si dans l'équation de la trajectoire de la tache nous faisons $x = 0$ nous voyons que la verticale (axe des y) coupe la boucle de la lemniscate aux points d'ordonnée $y = \pm d \cdot \operatorname{tg} 2\alpha$ comme nous l'avons montré plus haut géométriquement.

Faisons varier α de 0 à $\frac{\pi}{4}$ le sommet de la boucle s'éloignera de 0 à l'infini, puis se rapprochera de l'infini à 0 quand α variera de $\frac{\pi}{4}$ à $\frac{\pi}{2}$. En particulier pour $\alpha = 30^\circ$ et $\alpha = 60^\circ$, $y = \pm d \cdot \sqrt{3}$. Si $d = 20$ cm. on voit que le sommet de la boucle est déjà très éloigné. Mais pour les très petites valeurs de α on peut très bien suivre entièrement le mouvement de la tache et mesurer la distance des maxima à l'origine, ou mieux la distance des deux maxima supérieur et inférieur.

Ceci se fait avec plus de précision car la tache directe est toujours très large et son centre ne peut être déterminé avec précision. La mesure précédente donne la valeur de :

$$2d \operatorname{tg} 2\alpha.$$

Précision. — Ainsi l'écran étant à 40 cm. du cristal, un plan faisant un angle $\alpha = 2^\circ 30'$ avec le plan horizontal, donnera pendant la rotation du cristal une double boucle dont les sommets seront distants de 7 cm. cette dernière mesure se fait facilement à 1 mm. près, ce qui, dans le cas considéré permet de connaître α à 2 minutes près.

DEUXIÈME APPLICATION. — *Mettre le plan de référence normal à l'axe de rotation.* — Le problème suppose que ce

plan de référence soit un plan réticulaire important. La direction normale est alors souvent un axe de symétrie. Le problème peut alors s'énoncer : *faire coïncider un axe de symétrie avec l'axe de rotation du cristal.*

C'est celui que nous avons à résoudre constamment dans l'étude des cristaux.

Il faut que le plan réticulaire normal à l'axe de symétrie coïncide avec le plan de référence, c'est-à-dire que $\alpha = 0$. La boucle est alors réduite à zéro et les deux sommets coïncident avec la tache centrale.

Précision. — Cherchons avec quelle approximation la coïncidence précédente peut être obtenue. Considérons la formule :

$$l = 2d \operatorname{tg} 2\alpha$$

ou l mesure la distance des sommets de la tache. Plaçons l'écran encore à 40 cm. du cristal et supposons que $l = 2$ mm. L'angle calculé est alors égal à $4'$.

Remarques : 1° Si le faisceau de rayons X incident est fin et débarrassé par un écran d'aluminium des rayons trop mous, la tache centrale est petite et peut bien se distinguer de la tache de réflexion donnée par le plan et la coïncidence peut se faire mieux que nous ne l'avons supposé, surtout si on opère par photographie, ce qui permet de faire une mesure meilleure. On peut espérer alors avoir la minute.

2° Si le faisceau incident est large (diaphragme de 5 mm. de diamètre), l'anticathode n'étant pas de plus ponctuelle, il sera formé de rayons divergents. Le plan de référence considéré plus haut contient l'axe du faisceau ; il sera donc rencontré sous des angles θ qui ne seront pas tous nuls. Le plus petit angle θ_m , qui donnera une réflexion, sera lié à la longueur d'onde minima par la relation de Bragg :

$$\lambda_m = 2d \sin \theta_m.$$

L'angle d'ouverture du faisceau déterminera d'autre part l'angle θ_M maximum. On aura donc un faisceau qui se

réfléchira entre les angles θ_m et θ_M . Le même raisonnement s'applique si on considère l'une ou l'autre face du plan de référence. Celui-ci joue, en somme, le rôle d'un miroir argenté sur ces deux faces. Finalement sur la plaque perpendiculaire à l'axe du faisceau incident on aura deux taches symétriques par rapport à la tache directe.

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DES AXES DE SYMÉTRIE D'UN CRISTAL ET DE SON SYSTÈME RÉTICULAIRE

La détermination du système réticulaire d'un cristal est le premier problème de la cristallographie. On le résolvait jusqu'à présent en étudiant principalement les formes géométriques et la nature des plans de clivage. Les considérations que nous avons développées au chapitre précédent vont nous permettre de déterminer très facilement et très rapidement la direction et la nature des axes de symétrie, et par suite de décider à quel système le cristal appartient.

Nous avons montré comment la position d'une tache sur le « cercle de taches » relatif à un axe de zone donné, permettait de déterminer l'orientation du plan réticulaire relatif à cette tache. Nous avons traité le cas général où l'axe de zone était quelconque. Nous allons maintenant considérer le cas où cet axe est un axe de symétrie. Les plans réticulaires passant par cet axe ont alors une répartition simple, fonction de l'ordre de l'axe. Il en est donc de même des taches *et leur répartition sur le cercle des taches caractérisera l'axe correspondant.*

Considérons d'abord le réseau cubique.

Nous allons étudier successivement les axes quaternaires, ternaires et binaires, pour différentes orientations du cristal par rapport au faisceau incident, et voir comment sont dis-

posées les taches sur le cercle relatif à chacun de ces axes de symétrie.

Dans les trois cas (fig. 11), le faisceau incident sera horizontal ainsi que l'axe de symétrie. L'observation (par écran ou par plaque) sera faite suivant un plan normal à l'axe⁽¹⁾. Le diamètre du cercle passant par la tache directe sera horizontal.

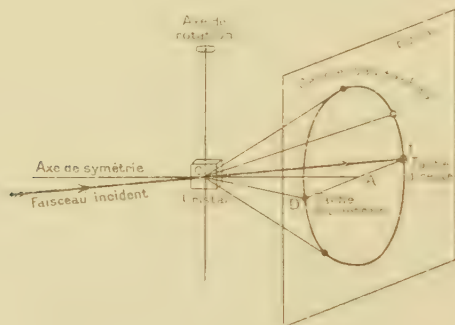


Fig. 11.

Construisons le cercle des taches, défini au chapitre précédent. Il a pour centre la trace de l'axe de symétrie considéré normal à la figure et passe par la tache du faisceau direct. La tache diamétrale est diamétralement opposée à la tache directe. Les autres se trouveront, comme nous l'avons montré, à l'intersection du cercle avec les droites menées par la tache diamétrale parallèlement aux traces des plans réfléchissants (fig. 9). Nous sommes ainsi conduits à construire à une échelle quelconque une image du réseau section

(1) Dans nos expériences nous avons fait faire à l'axe un angle de 10° avec le faisceau incident. Dans la position zéro, l'axe est confondu avec le rayon incident et le rayon du cercle est nul. On peut se servir de cette propriété pour déterminer le zéro, mais il vaut mieux le prendre comme étant la bissectrice de deux positions symétriques du cristal pour lesquelles le cercle a même diamètre.

du cristal par un plan réticulaire parallèle à celui du cercle (fig. 12). Nous ferons coïncider un nœud avec la tache diamétrale et mènerons par celle-ci les différentes rangées du réseau. Les rangées de grande densité (traces des plans de symétrie ou de leurs plans bissecteurs) donneront les taches les plus fortes.

Schémas caractéristiques.

— La figure 12 donne la répartition des taches telle qu'on peut la prévoir géométriquement pour les axes quaternaires, ternaires et binaires d'un cristal cubique. Dans ces trois cas, nous avons envisagé des cas particuliers suivant la position du cristal par rapport au plan horizontal de référence déterminé par l'axe de symétrie et le faisceau incident, ou encore, celui-ci étant dans l'espèce horizontal, par rapport à l'axe vertical de rotation du cristal.

La maille qui comprend la tache diamétrale a été dessinée en traits forts. Elle donne le contour apparent du cube en se plaçant dans la direction du cercle. La trace des plans réticulaires est marquée en pointillé. Les taches relatives aux plans de grande densité sont seules représentées.

Leur disposition forme un schéma très caractéristique.

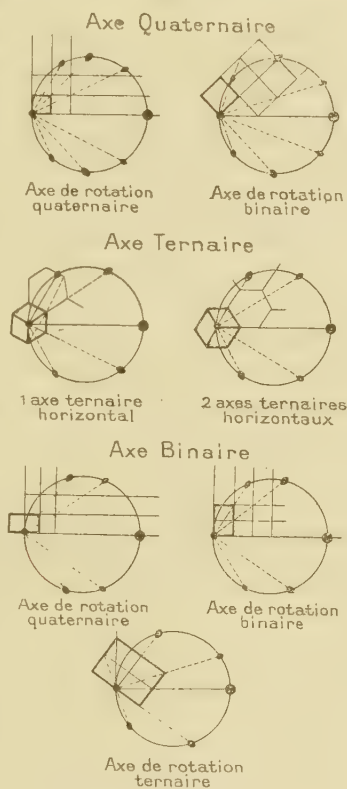


Fig. 12

On notera :

1^o Croix de l'axe quaternaire, avec deux taches fortes rapprochées de la verticale quand celle-ci est un axe quaternaire, éloignées au contraire quand elle est un axe binaire ;

2^o Hexagone de l'axe ternaire, avec deux taches fortes aux deux sommets entourant la tache directe si un axe ternaire seul est horizontal (il y a alors un axe ternaire vertical) et deux taches fortes aux sommets entourant la tache diamétrale si deux axes ternaires sont horizontaux ;

3^o Deux taches symétriques par rapport à la verticale pour l'axe binaire. Les deux plus fortes sont du côté de la tache diamétrale si l'axe vertical est quaternaire, et du côté de la tache directe s'il est binaire.

Les taches sont alternées si l'axe vertical est ternaire. Les deux taches fortes sont à l'extrémité d'un même diamètre, les deux taches faibles à l'extrémité d'un autre.

Ce dernier cas est intéressant car c'est lui qui se présente dans le cas du système rhomboédrique (cercle d'un axe binaire, avec axe ternaire vertical). Le rhomboèdre peut en effet être considéré comme un cube étiré suivant un axe ternaire.

Position exacte des taches. Intensité. — En dehors des taches indiquées sur les figures précédentes on en observe d'autres dues à d'autres plans réticulaires que ceux marqués.

Nous allons définir la position de toutes les taches, dans les sept cas étudiés, par l'angle α que la droite joignant la tache à la tache diamétrale fait avec le diamètre horizontal qui joint la tache diamétrale à la tache directe.

Nous numérotions les taches comme nous avons numéroté les plans et les nœuds. La tache T_p sera à l'intersection du cercle avec le plan P_p passant par l'origine et le

nœud $N_{\frac{p}{q}}$ dont les coordonnées sont pa et qb (a et b paramètres du réseau). L'angle α précédemment défini sera tel que :

$$\cotg \alpha = \frac{pa}{qb} .$$

Les tableaux suivants vont donner pour les cercles des taches relatifs aux différents axes de symétrie, les valeurs théoriques des angles α correspondant aux différentes taches. Pour chaque axe de symétrie, nous considérerons différents cas suivant la position du cristal par rapport au faisceau incident, ou encore, par rapport à l'axe vertical de rotation du théodolithe.

Axe quaternaire. Axe de rotation quaternaire (fig. 12).

— Le tableau suivant donne la valeur de α pour les différentes valeurs de $\frac{p}{q}$ relatives à chaque tache. Dans ce cas

$$a = b \text{ et } \cotg \alpha_{\frac{p}{q}} = \frac{p}{q} .$$

La dernière colonne donne la valeur du carré de la densité ⁽¹⁾. On voit qu'après la tache diamétrale (D) les taches les plus intenses sont 1, 2 et 1/2.

⁽¹⁾ La densité du plan dont la trace sur le plan normal à l'axe de zone est la rangée passant par l'origine et le nœud de coordonnées pa et qb est proportionnelle à $\frac{1}{\sqrt{p^2a^2 + q^2b^2}}$. Si on admet que l'amplitude de la vibration est proportionnelle à la masse diffractante, l'intensité de la tache sera proportionnelle au carré Δ^2 de la densité du plan réticulaire.

$\frac{p}{q}$	$\cotg \alpha \frac{p}{q}$	α	Δ^2
4	4	14°	1 17
3	3	$18^\circ 26'$	1 10
2	2	$26^\circ 34'$	1 5
$3/2$	$3/2$	$33^\circ 41'$	1 13
1	1	45°	1 2
$2/3$	$2/3$	$56^\circ 19'$	1 13
$1/2$	$1/2$	$63^\circ 26'$	1 5
$1/3$	$1/3$	$71^\circ 34'$	1 10
$1/4$	$1/4$	76°	1 17
0	0	96°	1

Axe quaternaire. Axe de rotation binaire (fig. 12). — On fait tourner le réseau précédent de 45° dans son plan. Pour avoir la valeur des nouveaux angles il suffit : 1° d'ajouter 45° à la valeur des angles α du cas précédent, s'ils sont plus petits que 45° ; et, 2° de retrancher au contraire 45° s'ils sont plus grands. La dénomination change dans le nouveau système il n'y a plus de plans, 4, $1/4$, $3/2$ et $2/3$. Les anciens plans $2/3$ et $3/2$ se numérotent maintenant 5 et $1/5$. Le tableau suivant donne la valeur de α pour les différentes valeurs de $\frac{p}{q}$ relatives à chaque tache.

Dans la quatrième colonne nous avons indiqué les numéros des plans dans le système précédent. Dans ce dernier les plans 2 et $1/2$ étaient les plus intenses. Ils deviennent ici $1/3$ et 3. C'est pourquoi les taches les plus fortes sont ici plus éloignées de la verticale.

$\frac{p}{q}$	$\cotg \alpha \frac{p}{q}$	α	Ancien $\frac{p}{q}$	Δ^2
5	5	$11^0 19'$	$2/3$	$1/13$
3	3	$38^0 26'$	$1/2$	$1/5$
2	2	$26^0 34'$	$1/3$	$1/10$
1	1	45^0	0	1
$1/2$	$1/2$	$63^0 26'$	3	$1/10$
$1/3$	$1/3$	$71^0 34'$	2	$1/5$
$1/5$	$1/5$	$78^0 41'$	$3/2$	$1/13$
0	0	90^0	1	$1/2$

Axe ternaire. Axe de rotation ternaire (fig. 12). — Prenons pour unité le côté de l'hexagone (égal à $\frac{a}{\sqrt{3}}$ a = côté du cube). Les nœuds du réseau pourront se définir au moyen des paramètres suivants : 1^o le rayon du cercle inscrit $a = \frac{\sqrt{3}}{2}$; 2^o la moitié du côté de l'hexagone $b = 1/2$.

Le tableau suivant donne pour les différents plans réticulaires la valeur de α et du carré de la densité.

La tache à 30^0 est plus intense que la tache à 60^0 .

$\frac{p}{q}$	$\cotg \alpha \frac{p}{q}$	α	Δ^2
∞	∞	0^0	1/3
3	$3\sqrt{3}$	$16^0 55'$	1/7
2	$2\sqrt{3}$	$16^0 5'$	1/13
1	$\sqrt{3}$	30^0	1
$3/5$	$\frac{3\sqrt{3}}{5}$	44^0	1/13
$1/2$	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$49^0 61'$	1/7
$1/3$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	60^0	1/3
$1/5$	$\frac{\sqrt{3}}{5}$	$70^0 6'$	1/9
0	0	90^0	1

Are ternaire. Deux axes ternaires horizontaux (fig. 12).

— On fait tourner le réseau précédent de 90^0 dans son plan. Les numéros des taches sont les inverses des précédents, et les angles les compléments des précédents. La densité d'un plan donné reste naturellement la même.

La tache à 60^0 est plus intense que la tache à 30^0 .

$\frac{p}{q}$	$\cotg \alpha \frac{p}{q}$	α	Δ^2
∞	∞	0^0	1
5	$\frac{5}{\sqrt{3}}$	$19^0 54'$	$1/9$
3	$\sqrt{3}$	30^0	$1/3$
2	$\frac{2}{\sqrt{3}}$	$40^0 54'$	$1/7$
$5/3$	$\frac{5}{3 \times \sqrt{3}}$	$46^0 5'$	$1/13$
1	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	60^0	1
$1/2$	$\frac{1}{2 \times \sqrt{3}}$	$73^0 5 5'$	$1/13$
$1/3$	$\frac{1}{3 \times \sqrt{3}}$	$79^0 5'$	$1/7$
0	0	90^0	$1/3$

Axe binaire. Axe de rotation quaternaire (fig. 12). —

Les paramètres de la maille élémentaire sont $a = \frac{\sqrt{2}}{2}$ et $b = 1$. Les positions des taches sont indiquées dans le tableau suivant :

$\frac{p}{q}$	$\cot g \alpha \frac{p}{q}$	α	Δ^2
∞	∞	0	2
$\frac{1}{4}$	$2\sqrt{2}$	$19^{\circ} 28'$	$\frac{1}{9}$
$\frac{1}{3}$	$3 \cdot 2 \times \sqrt{2}$	$25^{\circ} 15'$	$\frac{2}{11}$
$\frac{1}{2}$	$\sqrt{2}$	$35^{\circ} 16'$	$\frac{1}{3}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3\sqrt{2}}{4}$	$43^{\circ} 41'$	$\frac{2}{17}$
$\frac{1}{1}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$54^{\circ} 44'$	$\frac{2}{3}$
$\frac{2}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$64^{\circ} 47'$	$\frac{1}{11}$
$\frac{1}{1.2}$	$\frac{\sqrt{2}}{4}$	$70^{\circ} 32'$	$\frac{2}{9}$
$\frac{1}{1.3}$	$\frac{\sqrt{2}}{6}$	$76^{\circ} 46'$	$\frac{2}{19}$
$\frac{1}{1.4}$	$\frac{\sqrt{2}}{8}$	$79^{\circ} 58'$	$\frac{2}{33}$
0	0	90°	1

Les taches les plus fortes 1 et 2 sont symétriques par rapport au diamètre vertical. La tache 1 est plus forte. L'angle correspondant est plus grand que 45° . Elle est du côté de la tache diamétrale.

Axe binaire. Axe de rotation binaire (fig. 12). — On fait tourner le réseau précédent de 90° dans son plan. Les numéros des plans sont les inverses des précédents, et les angles les compléments des précédents. Les densités restent celles de l'ancienne notation.

Les taches les plus fortes sont encore 1 et 2 placées comme

$\frac{p}{q}$	$\cotg \alpha \frac{p}{q}$	α	Δ^2
∞	∞	0	1
4	$8 : \sqrt{2}$	$10^0 2'$	2/33
3	$6 : \sqrt{2}$	$13^0 14'$	2/19
2	$4 : \sqrt{2}$	$19^0 28'$	2/9
$3/2$	$\frac{3}{\sqrt{2}}$	$25^0 13'$	1/11
1	$\frac{2}{\sqrt{2}}$	$35^0 16'$	2/3
$\frac{2}{3}$	$\frac{4}{3 \times \sqrt{2}}$	$46^0 19'$	2/17
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$54^0 44'$	1/3
$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3 \sqrt{2}}$	$64^0 45'$	2/11
$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2 \sqrt{2}}$	$70^0 32'$	1/9
0	0	90^0	2

plus haut, mais la plus forte des deux, la tache 1 est relative à un angle α plus petit que 45^0 . Elle est du côté de la tache directe.

Axe binaire. Axe de rotation ternaire (fig. 12). — Si on prend pour unité de longueur le côté du cube, la longueur de l'axe ternaire est $\sqrt{3}$. On en déduit facilement que les paramètres du réseau sont $a = \frac{1}{\sqrt{6}}$ et $b = \frac{1}{\sqrt{3}}$ c'est-à-dire que $a = \frac{b}{\sqrt{2}}$, comme dans le premier cas de l'axe binaire, axe de rotation quaternaire.

On passe du premier cas à celui-ci, en faisant tourner le réseau dans son plan, en sens inverse des aiguilles d'une montre d'un angle $\alpha = 54^{\circ}44'$ ($\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{2}$).

Dans la figure 13 l'ancien réseau est en traits gros, le nouveau en traits fins, et les plans réticulaires en pointillé.

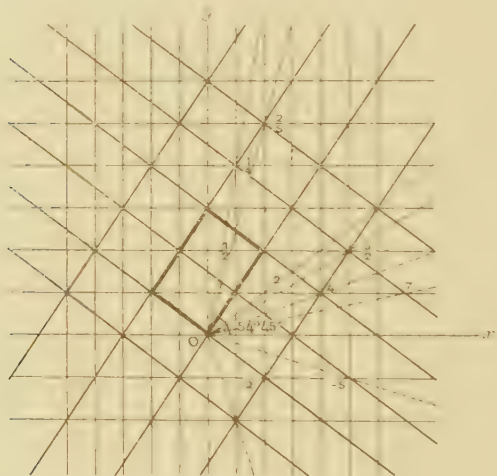


Fig. 13.

Le réseau n'est pas symétrique par rapport à l'axe des X. Sur le cercle des taches, les taches du demi-cercle supérieur ne sont donc pas les symétriques de celles du demi-cercle inférieur. Soient α les angles des plans réticulaires dans le premier système et α' les angles définissant les mêmes plans dans le système actuel. Ces angles sont compris entre 0° et 90° et comptés positivement quand ils sont relatifs à des taches du demi-cercle supérieur, négativement quand ils sont relatifs à des taches du demi-cercles inférieur.

Dans le haut, on a :

$$\alpha' = 54^{\circ}44' + \alpha, \quad -54^{\circ}44' < \alpha < 35^{\circ}16'.$$

Dans le bas, on a, pour les angles compris entre 0° et $35^{\circ}16'$:

$$\alpha' = 54^{\circ}44' - \alpha, \quad 54^{\circ}44' < \alpha < 90^{\circ}$$

et pour ceux compris entre $35^{\circ}16'$ et 90° :

$$\alpha' = 90^{\circ} + 35^{\circ}16' - \alpha, \quad 35^{\circ}16' < \alpha < 90^{\circ}.$$

Dans le tableau qui suit, la première colonne donne les valeurs de $\frac{p}{q}$ dans le premier système et la seconde les valeurs de $\frac{p}{q}$ dans le second. La troisième colonne donne les valeurs de α dans l'ancien système et la quatrième celles dans le nouveau. La dernière donne enfin le carré de la densité. On voit que les quatre taches principales caractéristiques sont, par ordre d'intensité décroissante $54^{\circ}44'$ (2); — $35^{\circ}16'$ (1); — $70^{\circ}32'$ (2/3); $19^{\circ}28'$ (1/3). Elles sont deux à deux diamétralement opposées.

Etude expérimentale. — Nous avons étudié les sept espèces de cercle correspondant aux sept cas précédents, avec un cristal de chlorure de sodium. Les planches I, II et III donnent les reproductions des clichés obtenus. La pose était ordinairement de 15 minutes. Elle était suffisante pour faire apparaître les taches caractéristiques correspondant aux

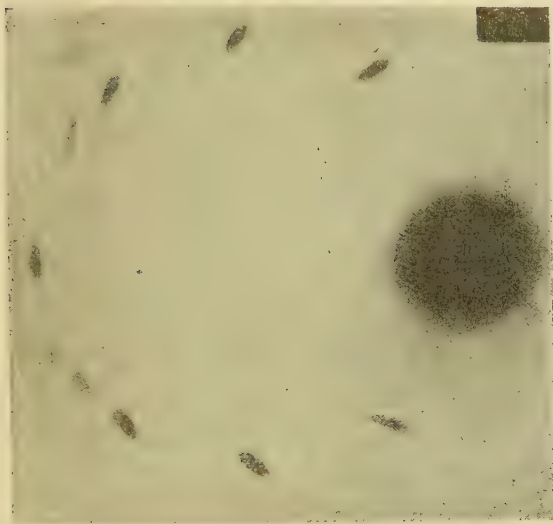
$\frac{p}{q}$ ancien	$\frac{p}{q}$ nouveau	α ancien	α' nouveau	Δ^2
$-\frac{3}{2}$	7	$-43^0\ 41'$	$11^0\ 3'$	2'17
-2	4	$-35^0\ 16'$	$19^0\ 28'$	1/3
-3	$5/2$	$-25^0\ 15'$	$29^0\ 29'$	2'11
$-5/2$	3	$-29^0\ 29'$	$25^0\ 15'$	1/16
-4	2	$-19^0\ 28'$	$35^0\ 16'$	1'9
$-\infty$	1	0	$54^0\ 44'$	2
4	$2/5$	$19^0\ 28'$	$74^0\ 12'$	1'9
3	$1/4$	$25^0\ 15'$	$79^0\ 59'$	2'11
2	0	$35^0\ 16'$	90^0	1'3
$-1/2$	-5	$-70^0\ 32'$	$-16^0\ 32'$	2'9
0	-2	-90^0	$-35^0\ 16'$	1
$-1/3$	$-5/4$	$76^0\ 46'$	$-48^0\ 30'$	2'19
$-1/2$	-1	$70^0\ 32'$	$-54^0\ 44'$	2'9
-1	$-1/2$	$54^0\ 44'$	$-70^0\ 32'$	2'3
$-3/2$	$-1/5$	$43^0\ 41'$	$-81^0\ 35'$	2'17

schémas de la figure 12. En doublant le temps de pose on obtient facilement jusqu'aux taches 3 et $1/4$.

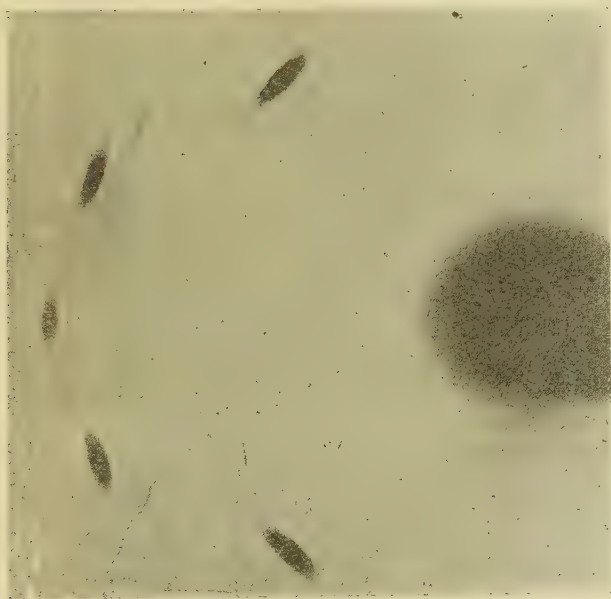
Par vision directe sur l'écran au platinocyanure on voit généralement jusqu'aux taches 4 et $1/3$.

On vérifie sur ces clichés que la position des taches et leur intensité relative est bien dans l'ordre prévu.

AXE QUATERNAIRE



Axe de rotation quaternaire.



Axe de rotation binaire.

Nous avons en effet mesuré sur les clichés originaux (les planches donnent une réduction de moitié environ) les angles α relatifs à chaque tache ou plutôt les angles 2α obtenus en considérant les taches symétriques par rapport au diamètre horizontal. Cet angle 2α se mesurait au rapporteur à 1/2 degré près, ce qui donnait α à 15 minutes près. Pour toutes les taches de tous les clichés les mesures faites ont concordé, avec la précision précédente, avec les angles calculés, et il paraît raisonnable de supposer que les valeurs calculées sont rigoureusement vraies.

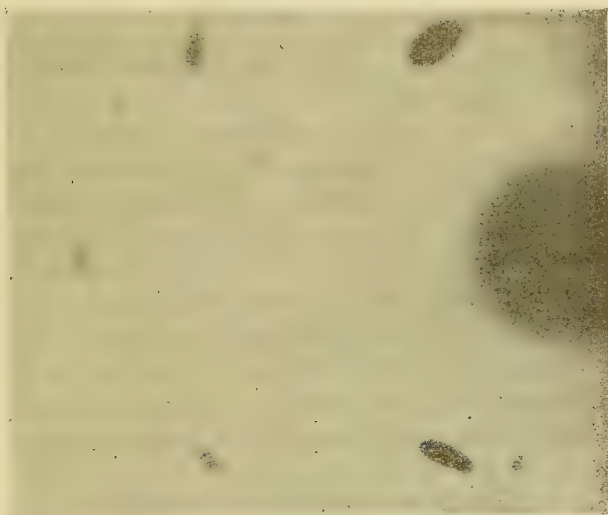
En reculant la plaque et en faisant des poses plus longues, on peut obtenir de plus grands cercles qui permettent d'avoir une plus grande précision. En employant, d'autre part, un diaphragme plus étroit, on a des taches plus fines dont la position peut être mieux définie. Mais la pose est plus longue.

Enfin, au point de vue de l'intensité, quoique nous n'ayons pas fait de mesures photométriques, les taches se sont toujours classées dans l'ordre prévu.

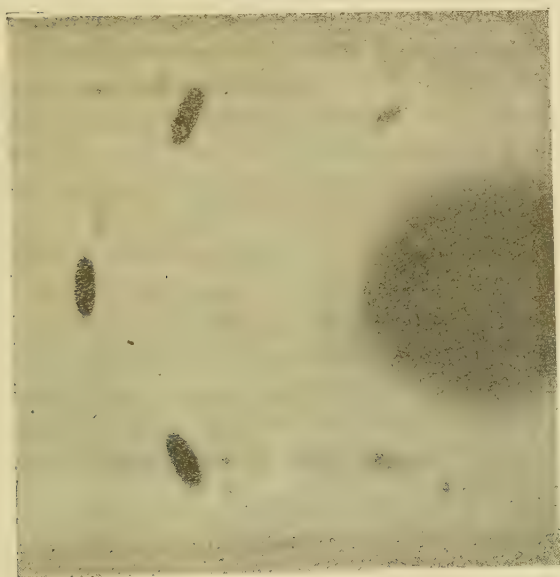
Nous verrons au chapitre VI que toute tache est relative à une radiation monochromatique : l'intensité d'une tache est due à deux causes : 1° l'intensité de la radiation primaire qui lui correspond, intensité du rayonnement qui est dû à l'anticathode et ne dépend pas du cristal ; 2° la densité du plan réticulaire qui réfléchit la radiation. Or, nous allons montrer que dans nos conditions d'expérience l'intensité des longueurs d'onde relatives aux taches varie dans le même sens que la densité des plans donnant ces taches. Les deux causes s'ajoutent donc pour faire varier l'intensité de la tache dans le même sens.

Nous savons que les cercles ont été observés pour des angles ω de 10° (ω = angle de l'axe de zone relatif au cercle considéré et de la direction du faisceau primaire). Dans ces conditions $\sin \omega = 0,174$. Considérons le cas de l'axe quaternaire ($b = 2,81 \times 10^{-8}$ cm.). Les courbes de la figure 17

AXE TERNAIRE



Un axe ternaire horizontal et un vertical.



Deux axes ternaires horizontaux.

nous ont montré que $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ varie entre 0,1 et 1 pour les taches comprises entre 1 et 4, c'est-à-dire que λ varie entre $0,5 \cdot 10^{-9}$ et $0,49 \cdot 10^{-8}$.

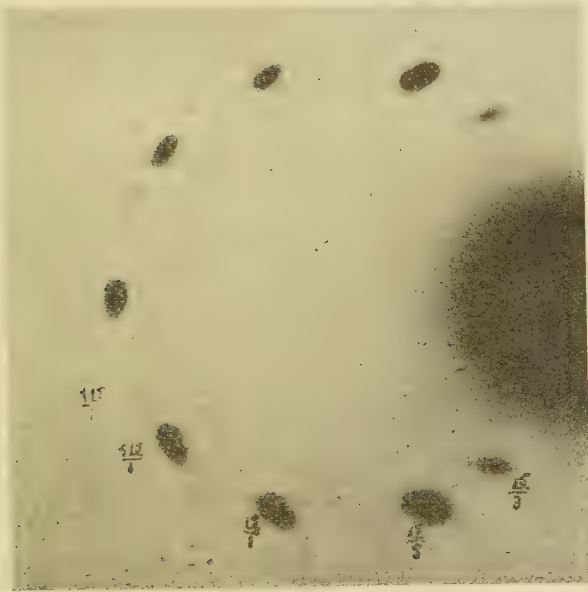
Or, les courbes spectrales publiées en particulier par M. Dauvillier⁽¹⁾ pour le tube Coolidge fonctionnant dans nos conditions, montrent que quand la longueur d'onde augmente l'intensité du rayonnement, nulle pour environ $\lambda = 0,18 \cdot 10^{-8}$ cm., croît très rapidement, arrive à un maximum vers $\lambda = 0,5 \cdot 10^{-8}$ cm., où il y a une sorte de palier, puis décroît ensuite lentement. Dans les conditions où nous nous sommes placés, nous utilisons donc la première partie ascendante de la courbe comprise entre 0,15 et $0,5 \cdot 10^{-8}$, c'est-à-dire la partie où *l'intensité varie comme la longueur d'onde*.

D'autre part, nous verrons au chapitre VII que la longueur d'onde des différentes taches se classe dans l'ordre suivant : dans chaque demi-cercle respectif, celui comprenant la tache diamétrale et celui comprenant la tache directe, *les longueurs d'onde varient comme la densité des plans*. Donc, en résumé, *l'intensité de la radiation varie comme la densité du plan qui la réfléchit*. Ainsi les deux causes, intensité des radiations d'une part et densité des plans d'autre part, s'ajoutent pour faire varier l'intensité des taches dans le même sens.

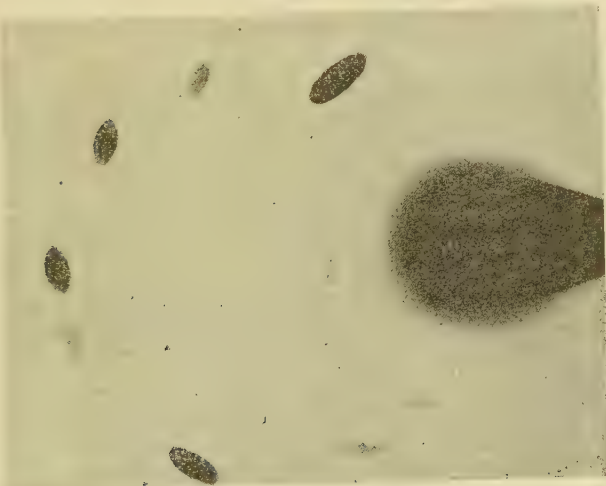
Ceci explique que pour des angles ω suffisamment petits certaines taches du demi-cercle comprenant la tache directe n'apparaissent pas du tout. En effet, la longueur d'onde correspondant à ces taches est très petite. Il peut arriver alors, ou bien qu'elle n'est pas produite par l'anticathode, ou bien que son intensité est tellement faible qu'elle n'apparaît pas quand même sur le cliché. C'est ce que l'on voit par

(1) DAUVILLIER, thèse, *Recherches spectrométriques sur les rayons X*, juin 1920.

AXE BINAIRE



Axe de rotation binaire.



Axe de rotation ternaire.

exemple sur le second cliché de la planche I (où l'axe quaternaire ne faisait qu'un angle de 7° avec le faisceau primaire).

Si cependant on utilise un angle ω voisin de 15° par exemple, de façon à augmenter la longueur d'onde de toutes les taches et à ce que celles-ci se situent de part et d'autre du maximum de la courbe d'intensité spectrale, l'intensité de chacune d'elles variera relativement peu. Dans ces conditions, l'effet dû à la densité du plan réfléchissant, effet qui varie comme le carré de cette densité, réglera en réalité l'intensité du phénomène. Finalement l'intensité de toutes les taches observées variera comme la densité des plans relatifs à chacune d'elles.

Toutes ces conclusions se vérifient sans exception sur nos clichés. Non seulement les taches se classent dans l'ordre voulu, mais encore la variation relative d'intensité, même appréciée au jugé, est bien comme l'indique le calcul de la densité des plans.

Cristaux non cubiques. — L'axe quaternaire d'un cristal quadratique (axe de rotation binaire) donnera les deux premiers schémas de la figure 12.

L'axe ternaire d'un cristal rhomboédrique donnera le troisième ou le quatrième schéma de la figure 12.

L'axe binaire d'un cristal rhomboédrique (axe ternaire vertical) donnera le dernier schéma de la figure 12, taches diamétralement opposées et d'intensité alternée. Mais leurs positions seront différentes sur le cercle.

Les autres axes binaires donneront des figures différentes de celles du cristal cubique. Elles ne s'en rapprocheront naturellement que dans la mesure où la maille du cristal sera voisine d'un cube. On sait que cette condition est ordinairement remplie, de sorte que les indications des schémas subsistent.

Dans le cas général, on se laissera utilement guider par les considérations suivantes :

Les axes binaires sont des rangées de grande densité. Les

plans passant par les axes binaires et les contenant seront donc aussi relativement de grande densité. Les taches qu'ils donneront seront fortes. Donc le cercle des taches d'un axe binaire sera toujours bien net. Lorsqu'il sera repéré, on disposera le cristal de façon que l'axe binaire relatif à ce cercle soit horizontal. Tournant alors le cristal autour d'un axe de rotation vertical, on cherchera de combien il faut tourner pour retrouver le même cercle. Si l'angle nécessaire est de 90° , les deux axes binaires sont à angle droit; si les deux cercles correspondants sont alors identiques, c'est que l'axe de rotation est quaternaire et le cristal est quadratique. Pour la rotation intermédiaire de 45° , on trouvera le cercle, différent du précédent, relatif à l'axe binaire de seconde espèce. Mais si, après rotation de 90° , les deux cercles sont différents, c'est que les deux axes binaires le sont aussi, et le cristal est du système orthorhombique.

Enfin, si le même cercle apparaît pour une rotation de 120° , c'est que l'axe de rotation est ternaire, et le cristal est rhomboédrique.

CHAPITRE VI

DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES D'UN CRISTAL

La connaissance de la position, de l'ordre, et du nombre des axes de symétrie d'un cristal ayant permis de déterminer à quel système réticulaire il appartient, le deuxième problème qui se pose est de calculer ses paramètres.

Les considérations que nous avons développées dans les chapitres IV et V, sur les relations qui lient les angles d'une zone et sur le cercle des taches, vont nous donner immédiatement deux solutions très simples du problème.

Nous considérerons des zones dont l'axe est un axe de symétrie de sorte que les plans passant par l'axe seront de grande densité et donneront de fortes réflexions ;

1° *Méthode de la rotation du cristal.* — Le faisceau incident de rayons X étant horizontal, l'axe de symétrie considéré dans le cristal est placé verticalement et coïncide avec l'axe de rotation. Les différents plans réticulaires verticaux passant par l'axe donnent chacun un rayon réfléchi. Faisons tourner le cristal de façon à amener devant un repère fixe (fil de plomb se détachant en noir sur l'écran) successivement tous les rayons réfléchis et mesurons l'angle dont nous avons fait tourner le cristal pour faire succéder devant le repère une tache à une autre ; cet angle est égal à celui des deux plans relatifs aux deux taches. En effet la rotation a eu pour effet de substituer en direction un plan à l'autre.

Nous pouvons ainsi mesurer les angles que font les divers plans réticulaires avec l'un d'entre eux. Appliquons les formules développées au chapitre III, à savoir :

$$(1) \quad \frac{1}{n} \cotg \alpha_n = \frac{a}{b}$$

dans le cas d'un réseau à angle droit et :

$$(2) \quad \frac{1}{n} \left(\cotg \alpha_n - \frac{a}{h} \right) = \frac{a}{h}$$

avec :

$$(3) \quad \frac{\cotg \alpha_n - \cotg \alpha'_n}{a} = \frac{a}{h} = \cotg \beta$$

dans le cas d'un réseau oblique d'angle β . Nous obtiendrons ainsi les paramètres.

Détermination de n . — Il y a une certaine indétermination dans le choix de l'indice n , c'est-à-dire de la nature du plan réticulaire réfléchissant relatif à une tache donnée. On peut la lever facilement par les considérations suivantes.

Les plans se rangent dans l'ordre $\infty, 4, 3, 2, \frac{3}{2}, 1, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, 0$, en ne considérant que les plus importants ; par conséquent les diverses valeurs de α_n observées doivent être

successivement $\alpha_\infty, \alpha_4, \alpha_3, \alpha_2, \alpha_{\frac{3}{2}}, \alpha_1, \alpha_{\frac{2}{3}}, \alpha_{\frac{1}{2}}, \alpha_{\frac{1}{3}}, \alpha_{\frac{1}{4}}, \alpha_0$.

Il faudra donc attribuer à n une valeur telle que l'ensemble fasse une suite cohérente et que la quantité $\frac{1}{n} \cot g \alpha_n$, ou

$\frac{1}{n} (\cot g \alpha_n - K)$ soit constante. Ceci fixe immédiatement la

valeur de n à attribuer à un angle α observé. Mais il y a plus : dans le système choisi les angles $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_\infty$ correspondent aux plans les plus denses, donc aux taches les plus intenses. Ensuite viennent α_2 et $\alpha_{\frac{1}{2}}$. Au contraire $\alpha_{\frac{2}{3}}$ et $\alpha_{\frac{3}{2}}$

seront relatifs à des taches faibles. En résumé il est donc facile de reconnaître successivement la nature des plans, c'est-à-dire d'avoir la valeur exacte de n et par suite de $\frac{a}{b}$.

Application : 1° Nous avons d'abord appliqué la méthode à l'étude du cristal cubique du chlorure de sodium $\left(\frac{a}{b} = 1\right)$.

Nous avons vérifié que les angles formés par les plans réticulaires passant par les axes de symétrie étaient bien ceux que l'on pouvait calculer et que nous avons indiqués dans le chapitre précédent.

2° Nous avons ensuite appliqué la théorie précédente à l'étude du réseau monoclinique du sucre candi.

Ce cristal présente une face h_1 très développée.

Le faisceau incident avait un diamètre de 6 mm. quand nous observions les taches sur l'écran, et un diamètre de 2 mm. quand nous opérons par photographies.

Il provenait d'une ampoule à anticathode de platine.

L'écran était placé à 25 cm. environ du cristal qui était lui-même à cette distance de l'anticathode.

Nous avons fait trois séries d'expériences en faisant tourner successivement le cristal autour des trois normales aux faces du parallélépipède élémentaire pg_1h_1 pris comme noyau fondamental du réseau.

on aperçoit des taches n'appartenant pas à des cercles et qui se déplacent sur l'horizontale passant par la trace du faisceau non dévié.

La dernière colonne des tableaux suivants montre que ces cercles sont ceux des rangées de grande densité ∞ , 2, 1, $\frac{1}{2}$, 0.

Les autres rangées donnent bien des cercles, mais peu intenses et dont on ne voit que la tache diamétrale. C'est dans tous les cas celle-là qui sert aux mesures.

Amenons alors successivement toutes les taches qui se déplacent sur une horizontale (qu'elles appartiennent ou non à des cercles) devant un repère fixe, et mesurons l'angle dont nous avons fait tourner le cristal en prenant, par exemple, pour plan initial, le plan de symétrie du cristal. Nous obtenons ainsi le tableau I qui nous donne pour valeur moyenne ⁽¹⁾ de la constante $\frac{c}{b}$:

$$\frac{c}{b} = 0,879.$$

Quand le faisceau incident est perpendiculaire au plan de symétrie, toutes les taches disparaissent sur l'écran.

Le tableau I nous montre en outre l'influence des plans de grande densité sur l'intensité des taches. Les plans rectangulaires zox et zoy (fig. 14), ainsi que le plan diagonal donnent les taches les plus intenses,

Les plans Oz et $O\frac{1}{2}$ de densité moindre donnent des taches moins intenses. Enfin, les plans $O4$, $O5$..., $O\frac{1}{4}$, $O\frac{1}{5}$... de très faible densité donnent des taches faibles.

(1) Dans le tableau I nous avons indiqué dans la colonne Δ la variation de la cotangente pour une erreur de 10' sur α . La colonne $\frac{\Delta}{n}$ indique la valeur de l'erreur commise sur $\frac{c}{b}$ en admettant une approximation de 10' sur α . Nous n'avons pris dans la moyenne que les résultats pour lesquels $\frac{\Delta}{n}$ est plus petit que 10.

Tableau I

α	$\cotg \alpha$	Δ	n	$\frac{1}{n} \cotg \alpha = \frac{c}{b}$	$\frac{\Delta}{n}$	
0^0		»	»	»	»	très intense
$12^0 50'$	4,990	61	5	0,872	12	faible
16^0	3,487	33	4	0,872	8	»
$20^0 15'$	2,711	24	3	0,903	8	»
$29^0 30'$	1,767	12	2	0,883	6	faible (cercle)
$37^0 10'$	1,319	8	$\frac{3}{2}$	0,876	5	tache moyenne
$48^0 44'$	0,877	5	1	0,877	5	très intense
$59^0 53'$	0,583	4	$\frac{2}{3}$	0,875	6	faible
$66^0 15'$	0,440	3,3	$\frac{1}{2}$	0,880	7	moyen (cercle)
$70^0 40'$	0,3506	3,3	$\frac{2}{5}$	0,8765	8	très faible
$72^0 58'$	0,306	3,3	$\frac{1}{3}$	0,918	10	intense
$77^0 50'$	0,216	3	$\frac{1}{4}$	0,864	12	très faible
90^0	»	»	»	»	»	très intense (cercle)
moyenne : $\frac{c}{b} = 0,879$.						

Axe de rotation perpendiculaire à h_1 .

Le plan $O \frac{1}{5}$ donne une tache intense, car il est de grande densité (il contient, en effet, les particules qui se projettent en p et p_1 , fig. 6) comme nous le montrerons plus loin.

Deuxième expérience. — Axe de rotation perpendiculaire à la base p .

Les plans réticulaires normaux à l'axe de rotation coupent le cristal en des points qui sont disposés suivant un réseau rectangulaire.

On observe les mêmes phénomènes que dans le cas précédent et par des mesures analogues on obtient le tableau II qui donne pour moyenne (en faisant les mêmes restrictions que plus haut) à $\frac{a}{b}$:

$$\frac{a}{b} = 1,260.$$

Reportons-nous à la figure (6). Elle représente la section du cristal par le plan p . Nous montrerons que les points P et Q (fig. 14) se projettent en p et q (fig. 6) au tiers de la maille et se trouvent sur les plans réticulaires $O \frac{1}{3}$ et $O \frac{2}{3}$ de même que le point T (fig. 14) se projette en t (fig. 6) et se trouve sur le plan réticulaire $O \frac{1}{2}$.

Troisième expérience. — Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.

La section du cristal par un plan réticulaire perpendiculaire à l'axe de rotation donne des points qui sont disposés suivant un réseau oblique. La maille élémentaire est un parallélogramme (fig. 7) de côté c et a . Mesurons les angles α de Ox vers Oy et appliquons la formule 2, en remplaçant b par a et a par c .

Le tableau III nous donne comme moyenne des meilleures mesures :

$$\frac{c}{h} = 0,725.$$

Tableau II

α	$\cotg \alpha$	n	$\frac{\cotg \alpha}{n} = \frac{a}{b}$	
0°	∞	∞	∞	très intense (cercle)
$11^{\circ} 12'$	5,055	4	1,263	très faible
$14^{\circ} 50'$	3,777	3	1,259	moyen
$21^{\circ} 33'$	2,533	2	1,266	moyen (cercle)
$28^{\circ} 10'$	1,873	$\frac{3}{2}$	1,248	faible
$30^{\circ} 43'$	1,686	$\frac{4}{3}$	1,264	»
$38^{\circ} 34'$	1,254	1	1,254	très intense (cercle)
47°	0,933	$\frac{3}{4}$	1,244	faible
50°	0,839	$\frac{2}{3}$	1,258	faible
$57^{\circ} 50'$	0,629	$\frac{1}{2}$	1,258	moyen (cercle)
$63^{\circ} 20'$	0,503	$\frac{2}{5}$	1,258	faible
$67^{\circ} 20'$	0,409	$\frac{1}{3}$	1,251	moyen (cercle)
$72^{\circ} 35'$	0,314	$\frac{1}{4}$	1,256	faible
$75^{\circ} 35'$	0,256	$\frac{1}{5}$	1,280	très faible
$89^{\circ} 55'$	0	∞	∞	très intense (cercle)
moyenne = $\frac{a}{b} = 1,260$.				

Axe de rotation perpendiculaire à la base p .

Mesurons les angles α' dans l'angle obtus ox' vers Oy et appliquons la formule 3.

Le tableau IV nous donne une valeur moyenne des meilleures mesures un peu supérieure à la précédente.

$$\frac{c}{h} = 0,740.$$

En appliquant la formule 3 on obtient une série de valeurs de $\frac{\mu}{h}$ données par le tableau V et dont la moyenne est :

$$\frac{\mu}{h} = 0,240.$$

Conclusions. — 1° $\frac{\mu}{h}$ mesure la cotangente de l'angle de Ox avec Oy (fig. 7), c'est-à-dire de l'angle de la base p avec la face h_1 .

Or :

$$\cotg 76^{\circ}30' = 0,240.$$

Cet angle mesuré par les procédés optiques ordinaires a été trouvé égal à :

$$76^{\circ}30' \text{ (Wolff) }^{(1)}$$

$$76^{\circ}43' \text{ (Rammelsberg)}$$

$$75^{\circ}30' \text{ (Miller et Hankel).}$$

La concordance est parfaite avec le résultat de Wolff.

2° Les deux premières expériences nous donnent :

$$a : b : c :: 1,260 : 1 : 0,879$$

et par les procédés optiques ordinaires de mesure cristallo-graphiques Wolff a trouvé :

$$a : b : c :: 1,2595 : 1 : 0,8782.$$

3° Calculons la valeur de $\frac{c}{h}$ en partant des nombres précédents :

$$\frac{c}{h} = \frac{c}{a \times \sin 76^{\circ}30'} = 0,718.$$

⁽¹⁾ *Grath. Chest. Kristall.*, p 448.

⁽²⁾ *Journ. f. prat. Chemie*, 1843, pp. 28-129.

Tableau III

α	$\cotg \alpha$	$\cotg \alpha - \frac{\mu}{h}$	n	$\left(\cotg \alpha - \frac{\mu}{h} \right) \times \frac{1}{n}$	Intensité
0^0	∞	»	»	»	très intense (cercle)
14^0	4,011	3,771	5	0,754	très faible
$17^0 5'$	3,2545	3,0145	4	0,753	faible
$22^0 6'$	2,463	2,223	3	0,741	moyen (cercle)
$25^0 30'$	2,097	1,857	$\frac{5}{2}$	0,742	faible
$30^0 15'$	1,715	1,475	2	0,737	intense (cercle)
$36^0 10'$	1,368	1,128	$\frac{3}{2}$	0,752	faible
46^0	0,966	0,726	1	0,726	très intense (cercle)
$53^0 40'$	0,757	0,497	$\frac{2}{3}$	0,745	très faible
59^0	0,601	0,361	$\frac{1}{2}$	0,722	intense (cercle)
$64^0 30'$	0,477	0,237	$\frac{1}{3}$	0,711	moyen (cercle)
$67^0 15'$	0,419	0,179	$\frac{1}{4}$	0,716	faible
$76^0 30'$	0,240	0	»	»	très intense (cercle)
moyenne $\frac{c}{h} = 0,725$.					

Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.

Tableau IV

α'	$\cotg \alpha'$	$\cotg \alpha' + \frac{\mu}{h}$	n	$\left(\cotg \alpha' + \frac{\mu}{h} \right) \times \frac{1}{n}$	Intensité	
0^0	»	»	»	»	très intense (cercle)	
$14^0 45'$	3,800	4,040	5	0,808	moyen	
$19^0 54'$	2,762	3,000	4	0,750	faible (cercle)	
$23^0 15'$	$2,828 \left. \vphantom{\begin{matrix} 2,828 \\ 1,603 \end{matrix}} \right\} 27^0$	$1,961 \left. \vphantom{\begin{matrix} 1,961 \\ 2,201 \end{matrix}} \right\}$	2,201	3	0,733	faible
$31^0 57'$						
$38^0 56'$	1,238	1,478	2	0,739	intense (cercle)	
$45^0 28'$	0,984	1,224	$\frac{5}{3}$	0,734	faible	
$48^0 45'$	0,877	1,117	$\frac{3}{2}$	0,744	faible (cercle)	
$53^0 32'$	0,739	0,979	$\frac{4}{3}$	0,734	très faible	
$63^0 25'$	0,501	0,741	1	0,741	très intense	
$72^0 45'$	0,3105	0,5505	$\frac{3}{4}$	0,734	faible	
$75^0 32'$	0,258	0,498	$\frac{2}{3}$	0,747	moyen	
$82^0 15'$	0,1365	0,3765	$\frac{1}{2}$	0,753	moyen (cercle)	
$89^0 25'$	0,008	0,248	$\frac{1}{3}$	0,744	moyen (cercle)	
$103^0 30'$	0,240	0	»	»	très intense (cercle)	
moyenne $\frac{c}{h} = 0,740$.						

Axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie.

Cette valeur diffère de $1/100$ du premier nombre trouvé expérimentalement (3^e expérience) et de $1/40$ du second. Il y a lieu de croire qu' dans cette série d'expériences les angles devaient être pris systématiquement trop petits, mais

Tableau V

n	$\cotg \alpha$	$\cotg \alpha'$	$(\cotg \alpha - \cotg \alpha')$ $\times \frac{1}{2}$
4	3,2545	2,762	0,2465
3	2,463	1,961	0,251
2	1,715	1,238	0,2385
$\frac{3}{2}$	1,368	0,877	0,2455
1	0,966	0,501	0,2325
$\frac{2}{3}$	0,737	0,258	0,2395
$\frac{1}{2}$	0,601	0,1365	0,2322
$\frac{1}{3}$	0,477	0,068	0,2345
moyenne : $\frac{a}{h} = 0,23995$			

la demi-différence entre les cotangentes a toujours été trouvée égale à 0,240.

4^o μ est égal au tiers de c . En effet :

$$\frac{3\mu}{c} = \frac{0,720}{0,718} = 1,002$$

ce qui justifie les raisonnements faits dans la première expé-

rience et montre la structure périodique du cristal normalement à la face h_1 .

5° Soit λ la projection de c sur a :

$$\lambda = c \times \cos 76^{\circ}30'$$

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{\lambda}{c} \times \frac{c}{a} = 0,163$$

$$\frac{\lambda}{a} \text{ calculé est très voisin de } \frac{1}{6} = 0,166$$

La normale en B (fig. 14) à la face p passe par le point I d'abscisse 6. c , de même que la normale en A à la face h_1 passe par J de hauteur $3h$ ⁽¹⁾ :

La théorie semble donc bien justifiée. La méthode présente en particulier les deux avantages suivants :

1° Il n'est pas nécessaire d'avoir un corps ayant des faces planes et bien formées.

La structure réticulaire seule intervient.

2° Le rapport des paramètres est connu exactement et non pas multiplié par une fraction simple, comme cela a lieu dans les déterminations ordinaires par les procédés optiques. Cela vient de ce que *les plans de grande densité sont tout à fait discernables*. En particulier le plan diagonal O_1 (fig. 6 et 7) se reconnaît sans ambiguïté par la grande intensité de la tache qu'il donne, et l'angle qui lui correspond donne tout de suite une bonne valeur du rapport exact des deux paramètres. Dans les méthodes cristallographiques ordinaires, les plans réticulaires de grande densité se distinguent des autres, soit parce qu'ils sont des plans de clivage, soit parce qu'ils donnent des facettes fréquemment observées. Mais il y a évidemment là une grande part d'arbitraire.

(1) Il est vraisemblable que ce dernier point doit être vérifié pour d'autres cristaux, soit parce que les longueurs des paramètres sont commensurables, soit parce que les particules ou les groupes de particules ont des dimensions non négligeables par rapport aux distances des nœuds.

2° Méthode du cercle des taches. — Nous utilisons le même axe de zone que précédemment, mais au lieu de le placer verticalement, nous le disposons horizontalement de façon à ce qu'il fasse un angle faible (10° par exemple) avec le faisceau de rayons X incident. Dans ces conditions les faisceaux réfléchis par les divers plans réticulaires passant par l'axe de zone au lieu de s'étaler comme précédemment dans le plan horizontal forment un cône de révolution dont la trace sur un plan normal à l'axe donne le « cercle des taches » étudié au chapitre précédent. Dans cette méthode « statique » on a d'un seul coup par une simple photographie les angles α des plans réticulaires. L'application des mêmes formules (1), (2), et (3) donnera les paramètres.

Première application. — Nous avons vérifié la méthode sur un cristal cubique de chlorure de sodium $\frac{a}{b} = 1$. Les angles observés étaient ceux que l'on pouvait calculer et que nous avons indiqués dans le chapitre précédent.

Deuxième application. — Nous avons photographié le cercle donné par l'axe de zone perpendiculaire à la base p d'un cristal de sucre (planche IV, fig. 1). (L'expérience montre, en effet, que la périodicité est telle qu'il existe une pareille rangée perpendiculaire à p). Les rayons X dans le plan de symétrie étaient inclinés de 10° sur l'axe de zone. Le tableau VI donne les valeurs des angles α observés (¹). Δ est l'erreur commise sur la cotangente pour une erreur de lecture de 15 minutes. La meilleure mesure donne $\frac{a}{b} = 1,26$.

Un deuxième cliché a été obtenu en tournant le cristal de 90° autour d'un axe de rotation perpendiculaire au plan de symétrie. Les rayons X étaient toujours dans ce plan. Le tableau VII donne les angles α observés. La meilleure

(¹) En fait, c'est l'angle 2α que l'on mesure en joignant deux taches symétriques à la tache diamétrale.

PLANCHE IV
(Canac)



(1) Sucre. — Cercle de l'axe perpendiculaire à la base p.



(2) Image de l'anticathode du tube Coolidge.

valeur de $\frac{\cotg z}{n}$ observée est 1,21. Elle est égale au rapport $\frac{b}{d}$ d étant la hauteur du prisme clinorhombique de base

Tableau VI

z	$\cotg z$	Δ	n	$\frac{\cotg z}{n}$	$\frac{\Delta}{n}$	Intensité
$15^{\circ} 4'$	3,72	5,5	3	1,24	1,8	assez fort
$21^{\circ} 36'$	1,53	3	2	1,265	1,5	très fort
$27^{\circ} 40'$	1,01	1,7	$\frac{3}{2}$	1,27	1,1	faible
$31^{\circ} 15'$	1,65	1,2	$\frac{4}{3}$	1,24	0,9	très faible
$38^{\circ} 25'$	1,26	1	$\frac{1}{3}$	1,26	1	fort
$46^{\circ} 50'$	0,939	7,7	4	1,252	10	fort
50°	0,840	6	$\frac{2}{3}$	1,26	9	faible
$57^{\circ} 45'$	0,630	5	$\frac{1}{2}$	1,26	10	faible
63°	0,510	5	$\frac{2}{5}$	1,275	12	assez fort
68°	0,405	4	$\frac{1}{3}$	1,215	12	assez fort

ab. Or, on sait que l'arête est inclinée de $76^{\circ}30'$ sur la base (1). Alors :

$$d = c \sin 76^{\circ}30'$$

(1) *Groth. Chemische Kristall*, p. 44.

Donc :

$$\frac{c}{b} = \frac{c}{d} \times \frac{d}{b} = \frac{1}{\sin 76^{\circ}30' \times 1,21} = 0,86.$$

En résumé nous trouvons :

$$a : b : c :: 1,26 : 1 : 0,86.$$

Ces nombres sont en bon accord avec ceux (1,26 : 1 : 0,88) trouvés par la première méthode de rotation du cristal et ceux déduits des mesures optiques de Wolff (1).

Tableau VII

α	$\cotg \alpha$	Δ	n	$\frac{\cotg \alpha}{n}$	$\frac{\Delta}{n}$	Intensité
$15^{\circ} 30'$	3,61	6	3	1,20	2	fort
$21^{\circ} 45'$	2,50	3	2	1,25	1,5	fort
$28^{\circ} 45'$	1,82	2	$\frac{3}{2}$	1,212	1,3	faible
$32^{\circ} 5'$	1,65	1,5	$\frac{5}{4}$	1,32	1,2	très faible
$39^{\circ} 30'$	1,21	1	1	1,21	1	assez fort
$47^{\circ} 45'$	0,909	8	$\frac{3}{4}$	1,212	10	assez fort
59°	0,601	6	$\frac{1}{2}$	1,202	12	faible
$66^{\circ} ?$	0,445	5	$\frac{1}{3}$	1,334	15	assez fort

La méthode « statique » du « cercle des taches » est plus rapide que la méthode « dynamique » de rotation du cristal.

(1) WOLFF, *Journal f. prakt. Chemie*, t. XXVIII, 1843, p. 129.

Mais elle exige un réglage plus minutieux, puisque la plaque doit être bien normale à l'axe de zone donnant un cercle. Par contre, elle a l'avantage de laisser un témoignage de l'expérience faite. En se plaçant dans les deux cas à la même distance du cristal, les angles α sont mesurés avec moins de

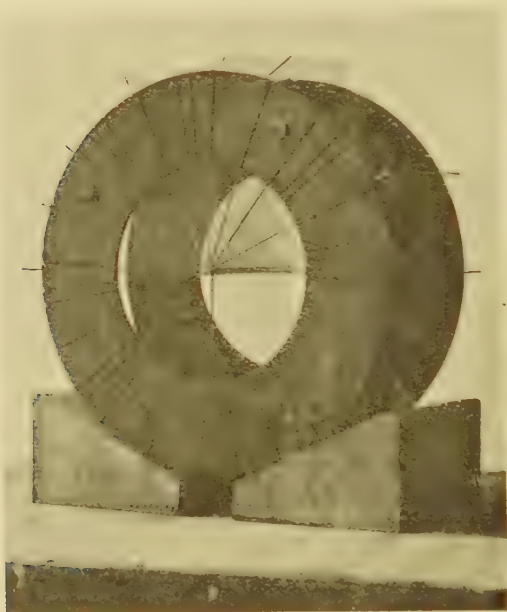


Fig. 15

précision dans la méthode du cercle des taches. Pour gagner en précision, il faut obtenir un grand cercle, et par suite utiliser une grande plaque, ce qui peut être un inconvénient.

Illustration des phénomènes précédents. — Nous avons construit à l'usage de l'enseignement un appareil qui fait comprendre le mécanisme des phénomènes précédents. Ce sont des plaques de verre (fig. 15) disposées en éventail

autour d'un axe commun, de la même façon que les plans réticulaires le sont autour d'un axe quaternaire. On éclaire l'appareil par un faisceau étroit de lumière blanche ⁽¹⁾.

En le faisant tourner autour de l'axe, placé par exemple verticalement on peut faire défiler devant un repère, placé sur un mur, les rayons réfléchis respectivement par chaque plaque de verre. On répète ainsi le procédé de la première méthode de mesure. Inclinant ensuite l'axe de quelques degrés sur le faisceau lumineux incident horizontal, on fait apparaître sur un écran le cercle des taches, visible pour tout un auditoire. On vérifie ainsi sur cet appareil la position des taches ainsi que leur forme allongée vers la tache diamétrale.

CHAPITRE VII

CALCUL DES LONGUEURS D'ONDE DES TACHES SPECTRE CIRCULAIRE

Les taches disposées sur le cercle que nous avons étudié sont chacune relatives à une longueur d'onde unique, en ne considérant que la réflexion du premier ordre, ou à une longueur d'onde n fois plus petite que celle-ci en considérant la réflexion d'ordre n . Dans le cas où les plans sont identiques, les intensités successives des différents ordres sont ⁽²⁾ 100, 30, 7, 3. Les deux premiers ordres interviennent seuls. Nous ne ferons le calcul de λ que pour le cas de la réflexion du premier ordre, étant entendu que pour celle du second ordre c'est $\frac{\lambda}{2}$ qui intervient.

Les taches disposées sur le cercle forment ainsi une sorte

(1) Dans l'appareil, la moitié des plans réticulaires d'un même côté de l'axe, est seule représentée, pour éviter une trop grande absorption de la lumière par le verre.

(2) *Phil. mag.*, mai 1914, p. 889.

de spectre fragmentaire, et dans quelques cas intéressants nous verrons que les éléments de ce spectre sont liés entre eux par une relation simple.

En général, ce spectre fragmentaire comprendra une dizaine de taches dont les longueurs d'onde respectives varieront du simple au décuple.

Relation entre l'angle θ de rencontre, l'angle ω de l'axe et du faisceau incident, et l'angle α du plan réticulaire avec le plan de référence. — Soit CI le faisceau incident et CA l'axe de zone relatif au cercle considéré. Soit AQ la trace d'un plan réticulaire passant par l'axe et faisant l'angle α avec le plan de référence CAI (fig. 16).

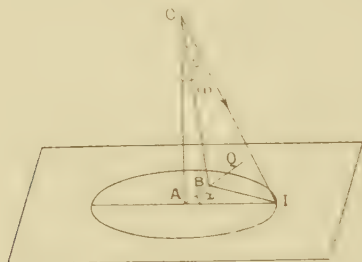


Fig. 16.

Menons IB perpendiculaire à AQ. On voit que :

$$IB = IC \sin \theta = IA \sin \alpha$$

et que :

$$IA = IC \sin \omega.$$

D'où la relation très importante :

$$(1) \quad \sin \theta = \sin \alpha \times \sin \omega.$$

Comme, d'autre part, $\lambda = 2d \sin \theta$, la relation (1) montre immédiatement que pendant la rotation du cristal autour d'un axe perpendiculaire au plan de référence CAI la longueur d'onde donnée est proportionnelle au sinus de l'angle de rotation ω . En particulier, un cercle étant obtenu, faisons tourner le cristal de façon que le sinus de l'angle de rotation soit le

double du précédent, les taches du second cercle seront relatives à des longueurs d'onde doubles de celles des taches correspondantes du premier.

Une telle rotation pourra donc nous permettre d'avoir deux fois plus de taches et deux fois plus de longueurs d'onde ⁽¹⁾.

Calcul de la longueur d'onde d'une tache. — Considérons la section du cristal par le plan réticulaire normal à l'axe de la zone qui détermine le cercle sur lequel se trouve la tache. Nous n'étudierons que le cas où cette section donne un réseau carré ou rectangulaire. Ceci est obtenu en particulier : 1° dans les systèmes cubique et quadratique par les plans normaux aux axes d'ordre pair ; 2° dans les systèmes orthorhombique et hexagonal par les plans normaux à la base p ; 3° dans le système monoclinique par les plans parallèles à la base p et à la face h_1 .

Soient a et b les paramètres du réseau ainsi déterminé. Considérons le plan réticulaire passant par l'axe et le nœud de coordonnées pa et qb .

L'angle α fait par la trace de ce plan avec la rangée du réseau prise pour axe des x est défini par la relation :

$$(2) \quad \sin \alpha = \frac{qb}{\sqrt{p^2a^2 + q^2b^2}}.$$

D'autre part, soit d la distance de deux plans limitrophes parallèles au plan considéré. On sait que la surface du parallélogramme construit sur les paramètres de deux rangées conjuguées est constante ⁽²⁾ donc :

$$(3) \quad d \times \sqrt{p^2a^2 + q^2b^2} = ab.$$

⁽¹⁾ Pour observer le second cercle il faudra naturellement tourner l'écran ou la plaque du même angle dont on aura tourné le cristal de façon à ce qu'ils soient toujours perpendiculaires à l'axe pour avoir un cercle.

⁽²⁾ FR. WALLERANT, *Traité de Minéralogie*, p. 14.

Portons les valeurs de $\sin \theta$ et de d ainsi définies par (1), (2) et (3) dans l'équation fondamentale de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta.$$

Nous obtenons :

$$(4) \quad \frac{\lambda}{b \sin \omega} = \frac{2q \frac{a}{b}}{p^2 \left(\frac{a}{b} \right)^2 + q^2}$$

et en supposant $b = 1$:

$$\frac{\lambda}{\sin \omega} = \frac{2qa}{p^2 a^2 + q^2}.$$

Le tableau VIII suivant indique pour les différentes taches,

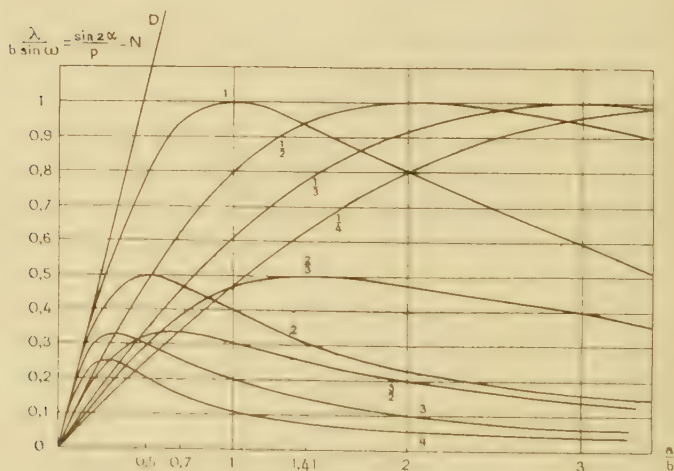


Fig. 17.

c'est-à-dire pour les valeurs particulières de p et de q telles que $\frac{p}{q}$ soit égal à 4, 3, 2, $3/2$, 1, $2/3$, $1/2$, $1/3$, $1/4$ les valeurs particulières de $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ en fonction de $\frac{a}{b}$ calculées d'après la formule (4).

La dernière ligne est relative à la « tache diamétrale », pour celle-ci $\sin \alpha = 1$. Alors :

$$\lambda = 2a \sin \omega \quad \text{et} \quad \frac{\lambda}{b \sin \omega} = 2 \frac{a}{b} .$$

Tableau VIII

$\frac{p}{q} \backslash \frac{a}{b}$	0,25	0,5	0,707	1	1,225	1,414	2	3
4	0,25	0,2	0,154	0,118	0,098	0,086	0,062	0,041
3	0,32	0,308	0,257	0,2	0,169	0,156	0,108	0,073
2	0,40	0,5	0,47	0,4	0,35	0,312	0,235	0,162
$\frac{3}{2}$	0,22	0,32	0,328	0,308	0,28	0,257	0,2	0,141
1	0,47	0,8	0,94	1	0,98	0,935	0,8	0,6
$\frac{2}{3}$	0,162	0,3	0,385	0,462	0,49	0,497	0,48	0,4
$\frac{1}{2}$	0,246	0,472	0,63	0,8	0,89	0,942	1	0,95
$\frac{1}{3}$	0,165	0,325	0,446	0,6	0,698	0,77	0,92	1
$\frac{1}{4}$	0,125	0,246	0,342	0,470	0,557	0,628	0,8	0,96
D	0,5	1	1,414	2	2,45	2,828	4	6

Les résultats précédents sont traduits par les courbes de la figure 17. On voit que lorsque $\frac{a}{b}$ croît à partir de 0, la longueur d'onde croît à partir de 0, passe par un maximum et redevient nulle. Le maximum est intéressant et s'obtient en dérivant le second membre de l'équation (4) par rapport à $\frac{a}{b}$.

Les coordonnées du maximum sont :

$$\frac{a}{b} = \frac{q}{p} \quad \text{et} \quad \frac{\lambda}{b \sin \omega} = \frac{1}{p}.$$

Pour $p = 1$, $\frac{\lambda}{b \sin \omega} = 1$. Les courbes relatives aux taches 1, 1/2, 1/3, 1/4, ont même maximum égal à l'unité.

En faisant $q = 1$, on voit que les maximum des taches 1, 2, 3, 4, se trouvent sur la première bissectrice des axes de coordonnées, et ont respectivement pour valeur 1, 1/2, 1/3, 1/4.

La tangente à l'origine des courbes a pour coefficient angulaire $\frac{2}{q}$. Les courbes 1, 2, 3, 4 sont tangentes à la droite $y = 2x$. Comme nous l'avons vu plus haut, cette droite représente les variations relatives à la tache diamétrale.

Conséquences pratiques. — L'inspection des courbes montre un certain nombre de résultats pratiques qui pourront être utilisés suivant que l'on désire tel ou tel genre de spectre,

1° Si l'on fait $\frac{a}{b} = 1$, les valeurs de $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ trouvées successivement, d'après la cinquième colonne du tableau précédent, pour les taches 3, 3/2, 2, 1/3, 1/2, 1 et D : sont entre elles comme 2 : 3 : 4 : 6 : 8 : 10 : 20 ; qui sont des nombres entiers ⁽¹⁾. Si donc on veut des longueurs d'onde bien réparties dans le spectre et qui soient des multiples entiers de la plus petite on produira le cercle d'un *axe quaternaire d'un cristal cubique ou quadratique*.

2° Si on veut, au contraire, des taches dont les longueurs d'onde soient les plus rapprochées possible, on choisira un

⁽¹⁾ Les autres taches 4, 2/3, 1/4 sont relatives à des longueurs d'onde qui sont entre elles comme 1,18 : 0,46 : 0,47, qui ne sont pas des nombres entiers. Mais ces taches ne seront jamais bien utilisées, les taches 4 et 1/4 en particulier étant toujours très faibles.

réseau tel que $\frac{a}{b}$ soit voisin de 0,5. En particulier, en prenant pour axe de zone la rangée 0, 2, 1 d'un cristal cubique le plan NN' normal à cette rangée (fig. 18 A) contient des nœuds qui forment un réseau rectangulaire, le rapport des côtés du rectangle étant $\frac{1}{\sqrt{5}} = 0,45$. Si le cristal est disposé de façon que le grand côté du rectangle soit vertical (fig. 18 B), ce réseau rectangulaire où $\frac{a}{b} = 0,45$ est voisin de 0,5 fournira une bonne solution de la question.

3° Au contraire, dans la région où $\frac{a}{b}$ est voisin de 3 les longueurs d'onde se divisent en deux groupes, Un premier relatif aux taches 1/2, 1/3, 1/4 pour lesquelles $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ est très voisin de l'unité; un second relatif aux taches 2, 3/2, 3, 4, pour lesquelles $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ est compris entre 0,04 et 0,16.

Une solution approchée est fournie par l'axe de zone con-

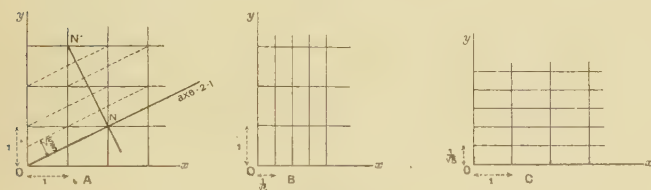


Fig. 18.

sidéré plus haut après avoir fait tourner le cristal de 90° autour de lui. L'axe quaternaire du cristal cubique est alors horizontal. Le réseau rectangulaire qui se trouve dans le plan NN' normal à l'axe de zone est tel que le grand côté du rectangle est alors horizontal et $\frac{a}{b} = \sqrt{5} = 2,23$ (fig. 18 C).

Les figures B et C représentent la section du cristal par le plan perpendiculaire à ON .

4^o Pour la tache 2/3, la valeur de $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ varie très peu (de 0,4 à 0,5 quand $\frac{a}{b}$ croît de 0,7 à 3).

Autre expression de la longueur d'onde. — Des équations précédentes (2) et (3) on tire $d = \frac{a}{q} \sin \alpha$.

La relation $\lambda = 2d \sin \alpha \sin \omega$ devient alors :

$$\lambda = 2 \frac{a}{q} \sin^2 \alpha \sin \omega.$$

Ou :

$$\frac{\lambda}{b \sin \omega} = 2 \frac{a}{bq} \sin^2 \alpha.$$

Mais :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{qb}{pa},$$

d'où :

$$(6) \quad \frac{\lambda}{b \sin \omega} = \frac{\sin 2\alpha}{p}.$$

Représentation géométrique des longueurs d'onde, sur le cercle des taches (fig. 19). — Soit sur le cercle des taches X la trace du faisceau incident, D la tache diamétrale et T une tache quelconque relative à une direction de plan faisant avec le plan de référence un angle α égal à TDX (fig. 19). L'ordonnée Tt de la tache T est égale à R. sin 2 α , R étant le rayon du cercle. Elle est donc proportionnelle à $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$ d'après la relation (6). Donc :

$$(7) \quad \frac{Tt}{p} = K\lambda.$$

On en déduit immédiatement les deux propositions suivantes très importantes :

1^o *Les longueurs d'onde des taches 1, 1/2, 1/3, 1/4, sont proportionnelles aux ordonnées de ces taches :*

$$T_1 t_1, T_{\frac{1}{2}} t_{\frac{1}{2}}, T_{\frac{1}{3}} t_{\frac{1}{3}}, \text{ etc.}$$

2^o Les longueurs d'onde des taches 2, 3, 4, sont proportionnelles à la moitié, au tiers, au quart des ordonnées de ces taches :

$$T_2 t_2, T_3 t_3, \text{ etc. } ^{(1)}.$$

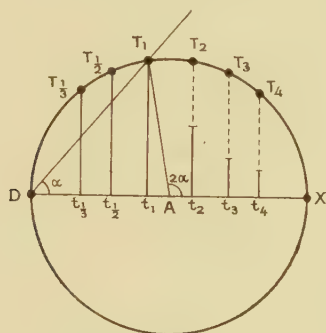


Fig. 19.

Calcul des longueurs d'onde en valeur absolue. — On peut expliciter la valeur de K. Si l désigne la distance du cristal à la tache directe sur l'écran et R le rayon du cercle, $R = l \sin \omega$.

Alors :

$$Tt = l \sin \omega \times \sin 2\alpha = l.p \frac{\lambda}{b}.$$

Donc :

$$(8) \quad \frac{Tt}{p} = \frac{l}{b} \times \lambda.$$

Dans le cas du chlorure de sodium, on sait que suivant les meilleures mesures de Bragg, le côté du cube élémentaire est $b = 2,81 \times 10^{-8}$ cm.

(¹) Il peut être commode de se rappeler que pour un cercle relatif à un axe quaternaire, les taches T_2, T_3, T_4 sont dans le demi cercle comprenant la tache directe, et que les taches $T_{1/2}, T_{1/3}, T_{1/4}$ sont dans le demi cercle comprenant la tache diamétrale.

Si on place alors l'écran de façon que $l = 28$ cm. 1, et si on produit le cercle de l'axe quaternaire, on aura :

$$(9) \quad \lambda = \frac{Tl}{p} \times 10^{-9}$$

et pour les taches 1, 1. 2, 1. 3, 1. 4 ($p = 1$) :

$$(10) \quad \lambda = Tl \times 10^{-9}.$$

On pourra donc calculer simplement par ces formules les longueurs d'onde en valeur absolue.

Etendue du spectre fragmentaire du cercle des taches.

— Les courbes de la figure 17 montrent que, la tache diamétrale mise à part, les longueurs d'onde varient de la tache 4 à la tache 1 du simple au décuple, ce qui donne un peu plus de trois octaves. En particulier, dans le cas du cercle de l'axe quaternaire $\frac{a}{b} = 1$ du chlorure de sodium ($b = 2,81.10^{-8}$ cm.) obtenu sous un angle ω de 10° ($\sin \omega = 0,174$), les longueurs d'onde des différentes taches sont indiquées dans le tableau suivant :

$\frac{p}{q}$	D	1	1. 2	1. 3	1. 4 et 2. 3	2	3. 2	3	4
$\lambda. 10^8$	0,98	0,49	0,39	0,295	0,23	0,196	0,147	0,098	0,058

La longueur d'onde de la tache diamétrale D (le double de la longueur d'onde de la tache 1) est éloignée de l'ensemble des autres longueurs d'onde des autres taches.

CHAPITRE VIII

PHOTOGRAPHIE DIRECTE DU RÉSEAU CRISTALLIN

Longueur d'onde minima. — On sait que l'idée fondamentale de Planck est que la source vibrante qui émet une

onde peut seulement le faire de façon que l'énergie envoyée soit un multiple exact d'une unité, le « quantum ». La fréquence étant désignée par ν , l'unité relative à chaque fréquence serait $h\nu$ avec $h = 6,55.10^{-27}$ ergs. Widdington a montré d'autre part qu'un électron d'un faisceau cathodique doit posséder une certaine énergie, pour exciter le rayon X caractéristique de l'anticathode sur laquelle il tombe. Cette énergie est égale à eV , e étant la charge de l'électron et V la différence de potentiel appliquée au tube. Ecrivons que l'énergie dépensée dans le tube est égale à l'énergie des rayons X.

$$h\nu = eV$$

ce qui détermine la fréquence maxima, ou la longueur d'onde minima.

Dans les spectres étudiés par M. de Broglie au moyen du procédé du cristal tournant ⁽¹⁾, cette limite minima des longueurs d'onde apparaît nettement et peut être calculée.

Le procédé du cristal tournant revient à étudier l'intensité de ce que nous avons appelé la tache diamétrale, lors du déplacement de cette tache pendant la rotation du cristal. Il permet d'employer pour source une fente fine, parallèle à l'axe de rotation et de bien séparer ainsi les raies.

Angle d'apparition de chaque tache. — Employons un faisceau cylindrique étroit de rayons primaires et recevons tous les faisceaux réfléchis. Pour une position donnée du cristal chacun d'eux donnera une tache du cercle des taches. Si nous faisons maintenant tourner le cristal, chaque tache du cercle des taches donnera individuellement un spectre. Suivant les taches, le spectre commencera pour des positions différentes du cristal. Cherchons la position à donner à ce cristal pour avoir la limite minima de chaque spectre, c'est-à-dire pour faire apparaître une tache déterminée.

Nous avons précédemment calculé les valeurs de $\frac{\lambda}{b \sin \omega}$

(1) *Journal de Phys.*, IV, février 1914.

pour les différentes taches. Elles sont données par le tableau VIII de la page 83 et les courbes de la figure (17). Soit λ_m la longueur d'onde minima donnée par la source de rayons X et ω_m l'angle minimum correspondant à l'apparition de la tache. Soit d'autre part N le nombre indiqué par la courbe,

$$N = \frac{2q \frac{a}{b}}{p^2 \left(\frac{a}{b}\right)^2 + q^2},$$

pour une tache donnée c'est-à-dire pour une certaine valeur de p et de q :

$$(11) \quad \sin \omega_m = \frac{\lambda_m}{b} \times \frac{1}{N}.$$

Donc en faisant tourner le cristal, de façon à faire croître depuis zéro le rayon du cercle des taches, *les sinus des angles d'apparition des taches sont en raison inverse du nombre N .*

On voit que, dans tous les cas, la tache diamétrale apparaîtra la première.

Considérons les cas particuliers du cercle donné par un axe quaternaire $\frac{a}{b} = 1$, $N = \frac{2q}{p^2 + q^2}$. Les taches apparaîtront dans l'ordre suivant : tache diamétrale, puis taches 1, 1, 2, 1/3, 1/4, 2/3, 2, 3, 2, 3, 4. Et les sinus seront entre eux comme les nombres : 1, 20 ; 1, 10 ; 1, 8 ; 1, 6 ; 1, 4, 7 ; 1, 4, 6, 1, 4 ; 1, 3 ; 1/2 ; 1. Ainsi (fig. 20), après la tache diamétrale et la tache 1 située sur le diamètre vertical, on verra apparaître d'abord les taches situées sur le demi-cercle comprenant la tache diamétrale, puis celles situées sur le demi-cercle comprenant la tache directe.

Les nombres entre parenthèses indiquent l'ordre d'apparition des taches. Les autres indiquent les numéros des taches (Cas d'un axe quaternaire, axe de rotation quaternaire).

Dans le cas général $\left(\frac{a}{b} \text{ quelconque}\right)$ pour avoir l'ordre

d'apparition des taches il faudra voir les valeurs successives de N pour les différentes taches. Pour cela, il suffira sur la figure 17 de se déplacer suivant la droite d'abscisse $\frac{a}{b}$ à partir du haut. L'ordre de rencontre des courbes donne l'ordre d'apparition des taches. On observe très nettement avec un cristal de NaCl (axe quaternaire, axe de rotation quaternaire)

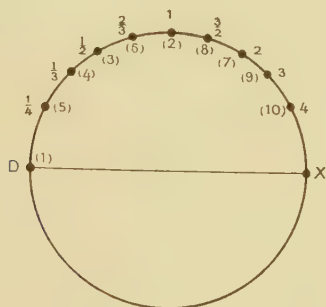


Fig. 20.

que la tache $\frac{1}{2}$ toujours forte et bien visible vient tout de suite après la tache 1.

Dans le cliché 2 de la planche I, l'angle de rotation était assez petit (7^0). Toutes les taches du demi-cercle comprenant la tache directe manquent.

Coordonnées d'apparition des taches. — Soit X la tache directe du faisceau incident et $T_{\frac{p}{q}}$ une tache quelconque :

nous allons faire tourner le cristal, jusqu'à ce que la tache $T_{\frac{p}{q}}$ apparaisse et pour que toutes les taches soient en cercle,

nous ferons tourner la plaque d'un mouvement uniforme identique à celui du cristal. La plaque reste alors toujours normale à l'axe de zone qui donne le cercle des taches.

Prenons le point X pour origine, et calculons les coordonnées de la tache $T_{\frac{p}{q}}$ (fig. 21).

$$x = tX, \quad y = tY.$$

Nous avons déjà calculé (8) l'ordonnée y :

$$(12) \quad y = \frac{pl}{b} \times \lambda = pa \cdot \frac{l_{\lambda_m}}{a \cdot b}.$$

en remplaçant λ par λ_m puisque nous considérons les coordonnées du début du spectre.

D'autre part :

$$x = y \operatorname{tg} \alpha.$$

Avec :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{qb}{pa}.$$

Donc :

$$(13) \quad x = qb \cdot \frac{l_{\lambda_m}}{ab}.$$

Ainsi, les coordonnées x et y de la tache $T_{\frac{p}{q}}$ sont proportionnelles à qb et à pa , qui sont les coordonnées du nœud p, q , dans le réseau de paramètres a, b , mais en changeant x en y et y en x , c'est-à-dire en faisant tourner dans son plan ce réseau de 90° .

Image directe du réseau par le début des spectres ⁽¹⁾. — Le début du spectre de chaque tache a donc lieu en des points qui sont sur un *réseau semblable au réseau cristallin* déterminant les taches, mais à angle droit de celui-ci. Le rapport de similitude est $l \cdot \frac{l_m}{ab}$.

En d'autres termes, on a un agrandissement du réseau à l'échelle $l \cdot \frac{l_m}{ab}$.

⁽¹⁾ WULF a signalé (*Phy. Zeit.*, t. XIV, 1913) que les taches de diffraction devaient être sur des droites disposées comme les rangées du cristal parallèles à l'écran.

Mesure des paramètres. — Soient a_1 et b_1 les mesures des côtés du rectangle élémentaire sur la plaque photographique, a et b les valeurs des paramètres correspondants dans le réseau cristallin :

$$b_1 = b \cdot \frac{l_m}{ab} \quad a_1 = a \cdot \frac{l_m}{ab}$$

D'où :

$$a = l \cdot \frac{\lambda_m}{b_1} \quad b = l \cdot \frac{\lambda_m}{a_1}$$

Ce qui permet de calculer a et b en valeur absolue connaissant λ_m . Et λ_m peut être déterminé par la formule de Widdington, indiqué plus haut :

$$\frac{hc}{\lambda_m} = eV.$$

Dans la figure 22, les traits pleins larges représentent les spectres donnés respectivement par chaque tache pendant la rotation du cristal. On voit comment les débuts de chaque spectre sont distribués aux nœuds d'un réseau.

Le cliché 2 du tableau V montre comment le phénomène précédent est observé avec l'axe quaternaire d'un cristal cubique.

Remarque. — Dans l'exposé précédent, nous avons supposé que la plaque était toujours normale à l'axe du cône des taches. De plus, la distance l du cristal à la tache directe était constante. Il suffit pour cela de faire tourner la plaque autour de la verticale passant par la tache centrale d'un mouvement identique à celui de rotation du cristal.

Image directe du réseau par la raie K. — Dans les formules précédentes, λ_m représente la plus petite longueur d'onde fournie par le tube à rayons X. Il est bien évident que le fait d'être la plus petite longueur d'onde n'intervient pas ; ce qui importe seulement c'est que la longueur d'onde considérée, soit la même dans chaque spectre donné par chaque tache. On pourra par exemple prendre la longueur d'onde de la raie K particulièrement intense. Sur la photographie, au

lieu de considérer le début de chaque spectre, on considérera le point le plus intense. Ces points seront distribués sur un réseau semblable au précédent. Le rapport de similitude seul aura changé, dans les formules on remplacera λ_m par λ_K .

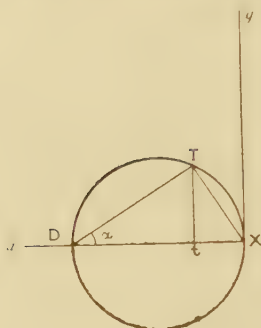


Fig. 21.

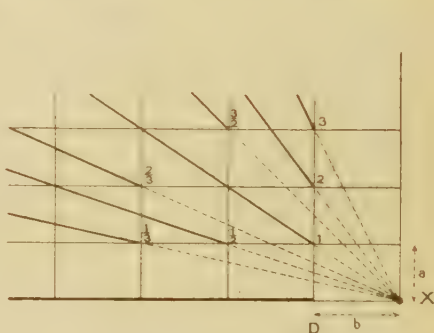


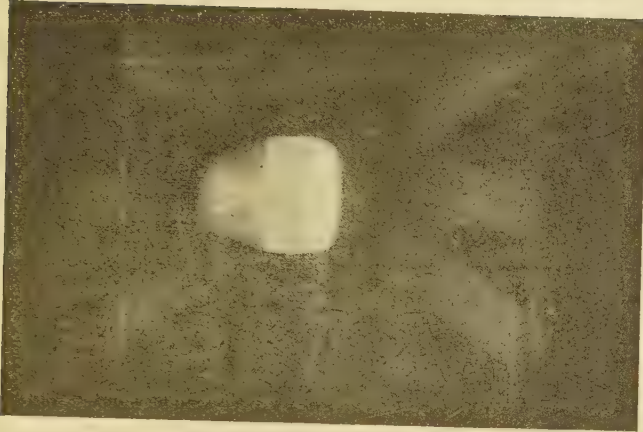
Fig. 22.

Les résultats précédents peuvent se prévoir géométriquement en se reportant à la figure 19. Dans la position initiale du cristal et de la plaque, le cercle est de rayon nul et la plaque est normale au faisceau incident. Faisons tourner le cristal et la plaque du même mouvement uniforme de façon à ce que la plaque reste toujours normale à l'axe de zone qui donne le cercle. L'angle TXD (fig. 21) sera constant et égal à $\frac{\pi}{2} - \alpha$. La tache se déplacera suivant une droite passant par l'origine X. Il en sera de même des autres taches. Les longueurs d'onde des taches T_1, T_2, T_3 , (fig. 19) sont d'autre part $KT_1t_1, KT_2t_2, KT_3t_3$.

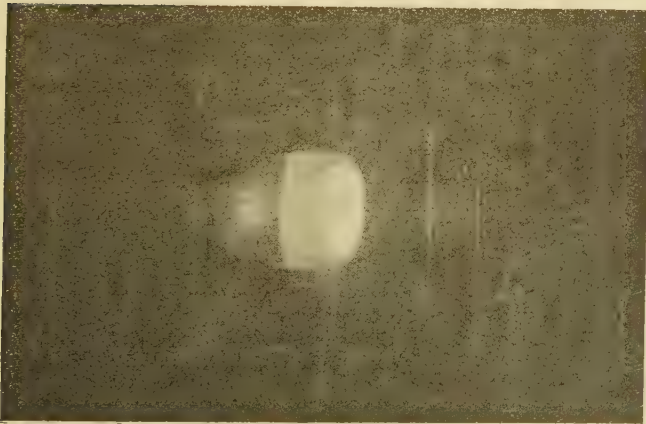
Les débuts des spectres de ces taches seront donc à l'intersection des droites XT_1, XT_2, XT_3 avec la droite d'ordonnée $\frac{\lambda_{K1}}{K}$.

De même, les débuts des spectres des taches T_2, T_3, T_4 ,

CRISTAL CUBIQUE



Réseau rectangulaire perpendiculaire à 1 axe binaire.



Réseau carré perpendiculaire à 1 axe quaternaire.

seront à l'intersection des droites XT_2 , XT_3 et XT_4 avec les droites d'ordonnée $\frac{2\lambda_m}{K}$, $\frac{3\lambda_m}{K}$, $\frac{4\lambda_m}{K}$.

De plus, en vertu de la relation fondamentale :

$$\frac{q}{p} \cotg \alpha = \frac{q}{p} \frac{Tl}{Xl} = \frac{a}{b}.$$

on voit que l'abscisse Xl des débuts des spectres 2, 3, 4 sera le même.

Le même raisonnement s'applique évidemment encore

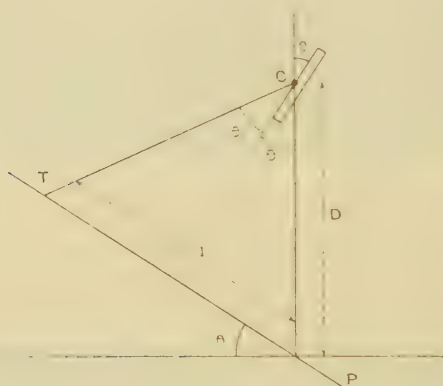


Fig. 23.

quand, au lieu de considérer la plus petite longueur d'onde λ_m , fournissant le début du spectre, on considère une longueur d'onde fournissant une raie intense. On a qu'à substituer λ_k à λ_m . D'ailleurs toute droite parallèle aux axes de coordonnées coupe les spectres dont les débuts ont même abscisse ou même ordonnée en des points de même longueur d'onde.

En résumé, le réseau obtenu est semblable au réseau du plan réticulaire parallèle à la plaque, le rapport de similitude étant : $\frac{D_k}{ab}$.

Spectre normal. — Dans le dispositif ordinaire du cristal tournant la distance l d'une raie à la raie centrale est égale à $D \operatorname{tg} 2\theta$, D désignant la distance du cristal à la plaque. D'autre part, la longueur d'onde est, suivant la formule de Bragg, proportionnelle à $\sin \theta$. Donc le spectre est comparable à un spectre normal pour les petites longueurs d'onde.

Avec le dispositif que nous avons employé (cristal et plaque tournant ensemble) l'éloignement de la raie est toujours proportionnel à la longueur d'onde (fig. 23). Soit l la distance de la raie à la tache centrale et D la distance du cristal à l'axe de rotation.

$$l = 2D \sin \theta.$$

Et comme :

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

$$l = 2n \cdot \frac{D}{d} \cdot \lambda.$$

En particulier les raies du spectre du second ordre seront à une distance double des raies du spectre du premier ordre.

Ceci a une heureuse application pour la photographie du réseau telle que nous l'avons proposée. Construisons en effet le réseau en prenant pour nœud un point bien marqué du spectre, par exemple la longueur d'onde qui correspond à la tête de bande de l'argent relatif au spectre d'absorption du premier ordre. Le spectre du second ordre sera également un nœud.

C'est ce que l'on observe sur le cliché 1 de la planche V, où la bande du second ordre de l'argent se voit nettement dans le spectre de la tache diamétrale, et se place sur un nœud du réseau.

Expérience. — Le cliché 1 du tableau V donne la photographie du réseau du plan réticulaire perpendiculaire à un axe binaire d'un cristal de NaCl. Ce cristal avait un axe quaternaire vertical, de sorte que sa section par un plan

perpendiculaire à un axe binaire était un réseau rectangulaire (de côté a et $\frac{a\sqrt{2}}{2}$) dont le grand côté était vertical.

Le réseau indiqué sur la photographie est rectangulaire. Mais le rectangle a tourné de 90° comme le prévoit la théorie, et le grand côté est horizontal. Le rapport des côtés, mesuré sur le cliché, est voisin de 1,4.

En joignant les raies K que l'on aperçoit sur cinq spectres on a un réseau semblable au précédent.

Le cliché 2 du tableau V donne la photographie du réseau carré du plan perpendiculaire à un axe quaternaire.

Pour obtenir le réseau nous avons joint les têtes de bande du spectre d'absorption de l'argent. On les aperçoit : 1^o sur le spectre de la tache diamétrale et sur son symétrique par rapport à la tache directe ; 2^o sur le spectre de la tache 1. et ses quatre symétriques ; 3^o sur le spectre de la tache 1.2 et son symétrique par rapport à l'horizontale ; 4^o sur le spectre de second ordre de la tache diamétrale.

CONCLUSIONS

En reprenant le dispositif de Laue et de Téralda, et en utilisant le raisonnement de Bragg nous avons étudié les faisceaux diffractés donnés par un cristal frappé par un faisceau primaire de rayons X.

Nous avons considéré pour cela les taches données par ces faisceaux sur un écran fluorescent ou une plaque photographique. Nous avons montré comment la répartition de ces taches permettait de déterminer la direction des axes de symétrie, leur nombre et leur ordre, ce qui constitue le premier problème de la cristallographie. Ce problème résolu on connaît alors le système réticulaire dans lequel le corps a cristallisé.

Nous avons ensuite indiqué deux méthodes, dont une basée

sur la position des taches sur le cercle des taches, pour déterminer les paramètres du cristal. Nous avons alors les éléments suffisants pour construire la « maille » élémentaire du cristal.

Mais l'étude du cercle des taches est encore intéressante au point de vue spectroscopique. Chaque tache est en effet relative à une longueur d'onde unique. Nous avons indiqué comment on pourrait facilement la calculer. Le cristal joue en somme le rôle d'un écran sélectif isolant et séparant en même temps différentes couleurs pures. La tache peut avoir facilement un centimètre carré. Elle n'est donc pas comparable en surface à une raie spectrale. D'autre part, elle est bien isolée des taches voisines. Elle permet donc d'étudier l'action d'un faisceau homogène, large, bien délimité, soit sur un composé chimique, soit sur des tissus vivants. Il y a là un procédé de recherches nouveau qui paraît vraiment commode ⁽¹⁾. De plus, ceci nous a permis d'expliquer certaines particularités observées dans l'apparition des taches.

Enfin, en faisant tourner à la fois le cristal et la plaque du même mouvement uniforme, nous avons trouvé un procédé pour avoir une image à une échelle que nous savons calculer, du réseau du plan réticulaire parallèle à la plaque, et l'on peut presque dire que l'ensemble joue le rôle d'un véritable microscope. En faisant deux expériences à angle droit, on aura les images de deux plans réticulaires perpendiculaires. On pourra ainsi construire la maille du cristal par simple photographie.

Ce dernier procédé permet de plus d'obtenir un spectre normal.

La structure réticulaire imaginée par Haüy et par Bravais a donc reçu, depuis toutes les recherches effectuées au moyen des rayons X, une éclatante confirmation. Mais alors que

(1) Des expériences sont actuellement montées dans cette intention.

l'hypothèse de Bravais n'était en somme qu'une fiction destinée à expliquer d'une façon simple les phénomènes cristallographiques, maintenant nous voyons en quelque sorte les atomes situés au nœud du système réticulaire. Nous déterminons leur plan ; nous mesurons leur distance ; nous photographions l'image de leur réseau. La cristallographie paraît ainsi avoir fait un pas presque comparable à celui de la chimie pour laquelle l'atome qui n'a été longtemps qu'une notion abstraite, est maintenant une réalité concrète que l'on pèse et que l'on dénombre.

Paris, le 20 juillet 1920.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	7
CHAPITRE PREMIER. — Les trois grands procédés d'étude des cristaux. — Méthode de Laue. — Méthode de Bragg. — Méthode de Debye.	11
CHAPITRE II. — Dispositif expérimental. — Réglage. . . .	24
CHAPITRE III. — Relations géométriques entre les plans réticulaires d'un cristal.	28
CHAPITRE IV. — Détermination de l'orientation des rangées et des plans réticulaires d'un cristal. — Cercle des taches	33
CHAPITRE V. — Détermination des axes de symétrie d'un cristal et de son système réticulaire	41
CHAPITRE VI. — Détermination des paramètres d'un cristal.	61
CHAPITRE VII. — Calcul de la longueur d'onde des taches. Spectre circulaire.	79
CHAPITRE VIII. — Photographie directe du réseau cristallin.	88
CONCLUSIONS	98

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude de la vibration des plaques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 juillet 1920.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

F. HOUSSAY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur :

L'Inspecteur de l'Académie,

G. DE BÉVOTTE.

